ФПиПП

А. В. РЖАНОВ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

А. В. РЖАНОВ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1971

537
Р 48
УДК 537.311.33

Электронные процессы на поверхности полупроводников. А. В. Ржанов, монография, изд. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1971, стр. 480.

Монография посвящена одному из весьма актуальных вопросов физики полупроводников, непосредственно связанному с полупроводниковой электроникой и микроэлектроникой. В ней дано систематическое и последовательное изложение современных представлений об электронном строении поверхности полупроводников, характере и специфике поверхностных электронных процессов в полупроводниках, методах и основных результатах их экспериментальных исследований.

Первая глава содержит необходимый минимум теоретических сведений, причем автор старался избегать излишних математических осложнений. Всюду, где это только возможно, применяются приближенные методы расчетов, а основное внимание уделяется физическому смыслу полученных решений.

Вторая и третья главы посвящены описанию и критическому анализу основных экспериментальных методов исследования поверхности полупроводников.

Представление об эффективной поверхностной подвижности носителей заряда выделено в специальную четвертую главу монографии.

В пятой главе дана сводка основных результатов исследования так называемой атомарно-чистой поверхности полупроводников и эффектов адсорбции на ней некоторых атомов и молекул.

Наконец, в шестой главе описаны и проанализированы важнейшие результаты исследований реальной поверхности полупроводников.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области физики полупроводников и полупроводниковой электроники. Вне сомнения она будет полезна также разработчикам полупроводниковых приборов и устройств микроэлектроники.

Анатолий Васильевич Ржанов

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М., 1971 г., 480 стр. с илл.

Редактор *В. Я. Дубнова*

Техн. редактор *Л. А. Пыжова* Корректоры *З. В. Автонеева, А. Л. Ипатова*

Сдано в набор 28/V 1971 г. Подписано к печати 6/X 1971 г. Бумага $84 \times 108^1/_{32}$.
Физ. печ. л. 15. Условн. печ. л. 25,2. Уч.-изд. л. 26,16. Тираж 6900 экз.
Т-13393. Цена книги 1 р. 81 к. Заказ № 1127

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29.

$\frac{2-3-6}{158-70}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение электронных процессов, протекающих на поверхности полупроводников, является одним из тех узловых пунктов, где скрещиваются интересы целого ряда направлений современной науки и техники. Поверхностные электронные процессы имеют существенное значение для физики полупроводников и диэлектриков, ибо в той или иной мере они сказываются на всех электронных процессах, протекающих в кристаллах конечных размеров. Эти же процессы играют большую роль в полупроводниковой электронике, особенно в той ее части, которая имеет дело с маломощными миниатюрными полупроводниковыми приборами. Характеристики этих приборов почти целиком определяются явлениями в приповерхностных слоях, а, соответственно, значения этих характеристик, их воспроизводимость и стабильность во времени резко зависят от состояния поверхности полупроводника.

Определяющую роль играют поверхностные электронные процессы в основных направлениях полупроводниковой микроэлектроники: тонкопленочных и интегральных схемах, многих видах функциональных устройств. В известном смысле можно сказать, что исследования таких процессов являются физическими основами этих направлений микроэлектроники, поскольку под термином поверхность подразумевается приповерхностный слой, толщина которого оказывается сравнимой с толщиной тонких пленок или элементов интегральных схем.

В последнее время начинают появляться функциональные полупроводниковые устройства, использующие определенные поверхностные электронные процессы.

Обмен электронами между адсорбентом и адсорбатом является основным процессом в явлении хемосорбции. Сорбционные процессы, в свою очередь, являются важнейшим этапом в гетерогенном катализе. Как известно, подавляющее большинство катализаторов химических

реакций — полупроводники. Существует мнение, что каталитическая активность и многих металлов обусловлена наличием на их поверхности тонких окисных полупроводниковых пленок. Таким образом, для ряда разделов физической химии поверхностные электронные процессы определяют механизм изучаемых явлений.

Однако значение исследований поверхностных электронных процессов не исчерпывается их важной ролью в ряде самых различных прикладных применений полупроводников. Колоссальные достижения последних лет в усовершенствовании экспериментальной техники, в частности и техники сверхвысокого вакуума, привели к тому, что ряд фундаментальных физических явлений удобнее и целесообразнее исследовать, когда они протекают на поверхности, а не в объеме кристалла полупроводника.

В качестве примера можно указать на экспериментальные исследования элементарных актов захвата и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Можно думать, что, несмотря на некоторую специфику поверхностных процессов, процессы захвата как в объеме, так и на поверхности должны определяться одними и теми же основными закономерностями. Между тем, в исследованиях поверхностных процессов можно относительно просто изменять положение уровня Ферми на поверхности по отношению к уровню захвата или рекомбинации на одном и том же образце. В случае же исследований объемных процессов для этой цели необходимо иметь целые наборы образцов, у которых была бы одна и та же примесь, определяющая уровень захвата или рекомбинации, и различное содержание других примесей, определяющих положение уровня Ферми в объеме.

Поверхностные центры по самому своему положению на поверхности кристалла легко доступны для экспериментов по изучению влияния прямых воздействий локальных полей на их характеристики. Для этой цели достаточно изменить количество и состав адсорбированных на поверхности атомов и молекул.

Таким образом, исследования процессов, протекающих на поверхности полупроводников, могут дать и действительно дают весьма ценную, а в ряде случаев уникальную информацию о закономерностях электронных

процессов в полупроводниках и твердом теле вообще. Развитие исследований электронных процессов на поверхности полупроводников было крайне неравномерным на протяжении их весьма короткой истории. Еще в 1932 г. во время формирования физики полупроводников в качестве самостоятельного направления появилась основополагающая работа И. Е. Тамма, в которой была показана возможность локализации электронов на поверхности кристалла, в особых энергетических состояниях, названных впоследствии его именем. Понадобилось почти двадцать лет кропотливых исследований, в которых выдающуюся роль сыграла группа советских физиков, руководимых В. Е. Лашкарёвым и В. И. Ляшенко, для того, чтобы экспериментально подтвердить реализацию этой возможности. На заключительной стадии этих исследований, связанной с изучением нового в те времена материала — германия, группой американских физиков — В. Шокли, В. Брэттеном и Дж. Бардином в 1948 г. был открыт транзисторный эффект.

Хотя само это открытие было сделано в ходе исследований поверхностных электронных процессов, оно поначалу не только не способствовало расширению и ускорению исследований, но даже на некоторое время существенно их затормозило, так как научные силы были отвлечены на более перспективные в то время задачи полупроводниковой электроники. В конце 50-х годов наметилось новое повышение интереса к поверхностным электронным процессам, обусловленное необходимостью стабилизации характеристик полупроводниковых приборов и тенденцией к их миниатюризации. Наконец, в последние годы этот интерес особенно возрос, в значительной мере в связи с задачами микроэлектроники.

Опыт исследований поверхностных электронных процессов, да и вообще исследований в области физики полупроводников, свидетельствует о крайней важности химической чистоты и структурного совершенства объектов исследования для получения результатов, ценных в научном и техническом отношении. В отношении поверхностных явлений это требование распадается на два.

Во-первых, чрезвычайно высокие требования должны предъявляться к чистоте и совершенству структуры са-

мого кристалла полупроводника, объемные свойства которого должны быть хорошо изучены. Только при этом условии возможно надежное выделение и детальное исследование физики процессов, протекающих на поверхности такого кристалла.

Во-вторых, весьма важным является требование химической определенности и возможной простоты структуры самой поверхности полупроводника или, точнее, границы раздела между полупроводником и покрывающей его защитной пленкой. Сделанное уточнение обусловлено тем обстоятельством, что исследования так называемой атомарно-чистой поверхности полупроводников составляют только малую часть общей программы исследований, тогда как, в основном, под поверхностными свойствами подразумеваются свойства границ раздела между полупроводником и естественно или искусственно выращенными на нем пленками и слоями.

Первому из этих требований пока удовлетворяет в более или менее полной мере только германий и несколько менее — кремний. В связи с этим практически все, имеющие принципиальное значение, исследования поверхностных электронных процессов выполнены на этих двух материалах, причем основная их часть — на германии.

Что касается второго требования, то до самого последнего времени его осуществлению не уделялось должного внимания. Исследовались, по преимуществу, образцы, прошедшие тот же цикл поверхностной обработки, который принят при производстве полупроводниковых приборов. Как выяснилось в ходе этих исследований, так называемая *реальная поверхность* полупроводника, образующаяся в результате такой обработки, не обладает желательной простотой и определенностью химического строения и структуры. В связи с этим в самое последнее время интенсивно разрабатываются специальные методы обработки поверхности полупроводников, которые должны обеспечить возможность получения более простой по строению, а, соответственно, и более стабильной реальной поверхности полупроводника.

Отмеченные обстоятельства существенно повлияли на принцип отбора материала, вошедшего в книгу. Автор

ни в коей мере не старался охватить весь, весьма обширный фактический материал исследований. Основная задача настоящей книги заключается, прежде всего, в попытке последовательного изложения принципов и методов исследования поверхностных электронных процессов в полупроводниках. Далее, в значительной мере в качестве иллюстрации этих принципов и методов подробно описаны и проанализированы результаты исследования этих процессов для наиболее изученного полупроводника типа германия. Приводятся также основные результаты исследования поверхности кремния, особенно в тех случаях, когда они имеют достаточно общий характер и вносят нечто новое в понимание основных закономерностей поверхностных электронных процессов в полупроводниках. Этих же принципов автор придерживался и при цитировании оригинальных исследований. В список цитированной литературы включены работы, посвященные разработке принципов или новых методов исследований, а также содержащие наиболее важные результаты таких исследований, имеющие принципиальное значение для создания общей картины явления.

Автор не стремился также к строгости математического анализа рассматриваемых вопросов, а всюду, где это было возможно, предпочитал использовать качественные или полукачественные физические соображения. Оправдание такого подхода можно видеть в современном уровне самой проблемы поверхностных электронных процессов в полупроводниках, который пока еще далек от возможности строго количественного описания явлений.

Автор приносит свою искреннюю благодарность В. П. Жузе, В. Ф. Киселеву, И. Г. Неизвестному, Ю. Ф. Новотоцкому-Власову, Г. Е. Пикусу, С. В. Покровской, С. М. Репинскому, Е. С. Ржановой, К. К. Свиташеву, А. А. Французову за труд по прочтению рукописи или ее отдельных частей и ценные замечания и советы. Особую признательность автор хотел бы выразить Е. С. Ржановой за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

А. В. Ржанов

1969 г., г. Новосибирск.

ГЛАВА I

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

§ 1. Реальная поверхность полупроводника и поверхностные состояния электронов

Идеальную поверхность кристалла можно себе представить в виде кристаллографической плоскости, на которой атомы или ионы расположены так же, как и на соответствующих плоскостях, лежащих внутри кристалла. Известно, что даже такая идеализированная поверхность являлась бы дефектом структуры кристалла, которому соответствовали бы локализованные на поверхности энергетические состояния электронов. И. Е. Тамм еще в 1932 г. рассмотрел простейшую одномерную модель конечных размеров с периодическим ходом потенциала и показал, что при определенных значениях параметров этой модели появляются поверхностные состояния для электронов, которым соответствуют энергетические уровни, расположенные в запрещенной зоне энергий [1]*). В дальнейшем эти результаты были обобщены на случай более сложных моделей. Е. Гудвин [2] рассмотрел трехмерную решетку конечных размеров с видом периодического потенциала, приближающимся к реальному, и показал, что в этом случае можно ожидать появления поверхностных энергетических зон вблизи

---

*) При составлении списка литературы мы сочли более удобным для читателя привести два отдельных списка: 1) монографии, обзоры, труды конференций, сборники трудов (обозначаем их [М ...]), 2) журнальные статьи (обозначаем [...]). Каждый список имеет самостоятельную нумерацию.

краев разрешенных зон бесконечного кристалла. Возникновение поверхностных состояний этого типа, как впоследствии установил В. Шокли [3], связано с отличием потенциала в элементарных ячейках кристалла, лежащих непосредственно у его поверхности, от потенциала внутри кристалла, и особенно характерно для кристаллов с широкой запрещенной зоной.

Поверхностные состояния другого типа были впервые рассмотрены А. Мауэ [4], а затем более подробно В. Шокли [3]. Эти состояния дают узкую, наполовину заполненную электронами поверхностную зону, расположенную в запрещенной зоне между двумя разрешенными зонами бесконечного кристалла. Возникновение поверхностных состояний этого типа связано с взаимодействием волновых функций, принадлежащих двум соседним зонам разрешенной энергии электрона в бесконечном кристалле. Необходимо, но не достаточно для возникновения поверхностных состояний этого типа, чтобы величина межатомных расстояний в кристалле была меньше той, при которой края соседних зон разрешенной энергии пересекаются. Для реального образования поверхностных состояний этого типа важную роль играют свойства симметрии волновых функций в обеих зонах и ряд других факторов [5]. Подробный обзор этого цикла работ по поверхностным электронным состояниям опубликован С. И. Пекаром [М1].

Дальнейшее развитие физической теории поверхностных электронных состояний и математических методов исследования этого вопроса для идеализированных трехмерных решеток полупроводников в основном связано с работами чешских теоретиков — И. Коутецкого, М. Томашека и А. Антончика [6—8, М 15]. В этих работах более подробно было проанализировано различие физических причин появления и возможных концентраций поверхностных состояний типа Тамма и Мауэ — Шокли. Было выяснено, в частности, что поверхностные состояния второго типа могут интерпретироваться как ненасыщенные валентности поверхностных атомов кристалла, а отличие хода потенциала в поверхностных ячейках кристалла может привести к их исчезновению или существенному уменьшению концентрации по сравнению

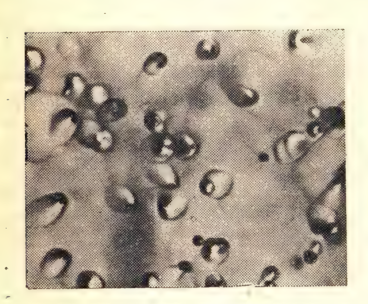
с концентрацией поверхностных атомов кристалла. Необходимо, однако, специально подчеркнуть, что при наличии существенного прогресса имеющейся в настоящее время теории поверхностных состояний, она лишь указывает на возможность их существования. Вопрос же о практической реализации этой возможности в конкретном случае того или иного реального кристалла выходит за рамки существующей теории и, по крайней мере в ближайшем будущем, может быть, по-видимому, решен только экспериментально.

В дальнейшем мы рассмотрим подробно результаты экспериментальных исследований поверхностей ряда полупроводниковых кристаллов, находящихся в состоянии, близком к атомарно-чистому, т. е. не содержащих в сколько-нибудь значительных количествах чужеродных атомов или ионов. Эти эксперименты показали, что положение дел даже на таких поверхностях германия, кремния и некоторых полупроводников группы $A^{III}B^{V}$ существенно отлично от рассматривавшегося идеализированного случая. Атомы поверхностных слоев атомарно-чистой поверхности (по результатам этих работ) смещаются из своих нормальных положений в решетке и перегруппировываются в некоторые поверхностные структуры с другой симметрией и иными размерами элементарной ячейки. По-видимому, это связано с взаимным насыщением свободных валентных связей поверхностных атомов кристалла.

Таким образом, микроструктура поверхности кристалла, даже находящейся в атомарно-чистом состоянии, по крайней мере в ряде случаев может быть весьма далека от структуры идеальной поверхности.

Напомним, что пока речь шла не о каких-либо отдельных дефектах структуры, а об изменениях регулярных положений поверхностных атомов решетки по сравнению с их соответствующими положениями в объеме. В то же время на реальной поверхности кристалла, разумеется, неизбежно существование как микроскопических, так и макроскопических дефектов структуры. К ним относятся пустые узлы и группы пустых узлов, соответствующие поверхностным углублениям атомарных размеров, и наоборот — таким же выступам; выходы на

поверхность дислокаций, углов мозаичности, микроблочности и других дефектов объемной структуры реального кристалла; поверхностные «ступеньки» с размерами, приближающимися к макроскопическим, образуемые выходом на поверхность двух элементарных кристаллографических поверхностей; наконец, в более общем случае — более или менее регулярная поверхностная структура макроскопических размеров, связанная с тем, что



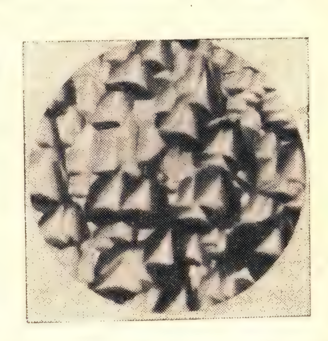


Рис. 1.1. Микрофотографии поверхности образцов германия после различных обработок. Травление в СР-4, размер видимого рельефа меньше 0,3 *мкм* (слева); травление в H_2O_2, размер видимого рельефа $0{,}5 \div 1$ *мкм* (справа).

различные участки общей поверхности огранены элементарными поверхностями различных кристаллографических ориентаций. Примеры макроскопической структуры этого типа можно видеть на рис. 1.1. Всем этим поверхностным дефектам структуры соответствуют локальные поверхностные состояния или группы состояний электронов, энергетические уровни которых, как правило, попадают в запрещенную зону общего энергетического спектра кристалла.

С другой стороны, в обычных условиях поверхность кристалла всегда покрыта одним или несколькими монослоями адсорбированных атомов и молекул, что должно приводить либо к видоизменению энергетического спектра поверхностных электронных состояний, существовавших ранее, либо к появлению дополнительных поверхностных состояний. Частным случаем изменения спектра поверхностных состояний при адсорбции может быть ис-

чезновение состояний определенного энергетического положения.

Теории поверхностных состояний при адсорбции на поверхности полупроводников и обусловленных ими эффектов посвящены работы Ф. Ф. Волькенштейна и его сотрудников [М2]. Адсорбированная частица (атом или молекула) трактуется в этих работах в качестве поверхностной «примеси», которой соответствуют поверхностные локальные состояния. Частица может быть связана с кристаллом полупроводника «слабой» хемосорбционной связью, когда она остается электрически нейтральной, а соответствующее поверхностное состояние незаполненным. Переход к состоянию «прочной» хемосорбционной связи означает отдачу электрона адсорбированной частицей кристаллу, или, наоборот, захват электрона кристалла частицей. В первом случае частица ведет себя как поверхностный донор, а во втором случае — как поверхностный акцептор. Степень локализации электрона или дырки на адсорбированной частице при этом может быть различной, включая в себя случаи связи чисто ионной, ковалентной и промежуточной. Соотношение между слабой и прочной формами хемосорбции определяется, согласно развитым в этих работах представлениям, положением уровня Ферми на поверхности кристалла по отношению к энергетическим уровням поверхностных состояний. Соответственно, адсорбированные частицы, обладающие сродством к электрону, т. е. являющиеся ярко выраженными поверхностными акцепторами, могут быть либо нейтральны, либо отрицательно заряжены. Адсорбированные частицы со сродством к дырке, т. е. ярко выраженные доноры, могут быть либо нейтральны, либо положительно заряжены. Наконец, возможны адсорбированные частицы, которые способны как отдавать свой электрон кристаллу полупроводника, так и захватывать электрон (или электроны) у полупроводника. Таким адсорбированным частицам будут соответствовать два (или более) уровней квантовой системы кристалл — адсорбированная частица.

На основе изложенных представлений были объяснены наблюдавшиеся экспериментально факты связи проводимости с адсорбционной способностью

полупроводников и влияния адсорбции на проводимость и работу выхода. Был предсказан целый ряд новых эффектов, таких как зависимость адсорбции от освещения и от величины поперечного электрического поля, которые, как мы далее увидим, играют важную роль в поверхностных электронных процессах на полупроводниках.

Существенным недостатком развитой теории являлось то обстоятельство, что она не учитывала должным образом строения реальной поверхности полупроводника. В первую очередь это относится к наличию на ней значительного количества упоминавшихся выше структурных дефектов. Квантовомеханическая задача о хемосорбции на дефекте поверхности полупроводника рассматривалась в ряде работ В. Л. Бонч-Бруевича [9], К. Хауффе [10], а также Ф. Ф. Волькенштейна и его сотрудников [11, 12]. Несмотря на большое значение этих попыток, следует все же сказать, что современная электронная теория адсорбции на поверхности полупроводников далеко еще не учитывает всей сложности строения реальной поверхности полупроводников.

Весьма существенным фактором строения реальной поверхности является то, что, как правило, такая поверхность покрыта более или менее толстой пленкой окисных соединений вещества (или веществ), образующих кристалл полупроводника. Возникновение такой пленки связано, прежде всего, с операциями окислительно-растворительного травления, с помощью которого обычно удаляются механически поврежденные при резке, шлифовке, и полировке поверхностные слои кристаллов полупроводников. К настоящему времени разработано большое количество методов химического и электролитического травления кристаллов германия, кремния, а также некоторых полупроводников групп $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$. Сколько-нибудь подробное изложение этих методов не может входить в задачу настоящей книги, поэтому мы ограничимся только кратким упоминанием о наиболее распространенных методах химического травления германия и отошлем читателей, интересующихся этим вопросом, к специальной литературе [М3, М4].

Весьма широко применяется травление германия в кипящем водном растворе перекиси водорода, часто с

небольшой добавкой щелочи. Атомарный кислород, выделяющийся при разложении перекиси водорода, активно окисляет поверхность германия, а вода (или слабый раствор щелочи) растворяет образующуюся двуокись германия. Скорость травления зависит от температуры, концентраций перекиси водорода и щелочи, определяющих скорости процессов окисления и растворения, более медленный из которых и будет определять общую скорость процесса.

После травления и следующих за ним операций промывки и сушки образец оказывается покрытым пленкой окисных его соединений толщиной в 20—50 Å, содержащей значительное количество связанной в ней воды, а также примесей, имевшихся в травителе, промывочной воде, спирте или эфире, применяющихся для первичной осушки его поверхности. Спектральное исследование этой пленки показало [13] наличие в спектре полос поглощения, характерных для гексагональной двуокиси германия, а также широкой полосы, связанной с присутствием в различных состояниях гидроксильных групп. При выдержке протравленных образцов на воздухе происходят процессы изменения состава и структуры пленки, в результате которых она теряет часть воды, уплотняется и даже несколько уменьшается по толщине. Соответственно, возрастает со временем выдержки на воздухе интенсивность полос поглощения, характерных для гексагональной двуокиси германия, и уменьшается интенсивность поглощения, обусловленного присутствием гидроксильных групп. Процесс такого естественного «старения» пленки, приводящий к некоторой стабилизации поверхностных свойств германия, протекает довольно медленно — полностью завершается он за время около месяца. Однако он может быть существенно ускорен, и срок старения сокращен до двух-трех суток при проведении процесса под откачкой. Свойства такой искусственно стабилизированной поверхности, как будет видно в дальнейшем, весьма близки к естественно состаренной, что говорит о том, что сам процесс старения в основном связан с потерей пленкой избыточной влаги.

Основные исследования автора этой книги и его сотрудников, описанные далее, были проведены на образцах

германия после травления их в растворах перекиси водорода и такого искусственного старения поверхности. Некоторые измерения для сравнения проводились на образцах, подвергавшихся другому виду травления, особенно распространенному за рубежом. Речь идет о травлении в растворах типа CP, основными компонентами которых является концентрированная азотная кислота в качестве окислителя и плавиковая кислота в качестве растворителя. Травитель CP-4, например, состоит из 25 *см*³ концентрированной азотной кислоты, 15 *см*³ 48%-ной плавиковой кислоты, 15 *см*³ ледяной уксусной кислоты и 0,3 *см*³ раствора брома. Уксусная кислота играет роль замедлителя процесса окисления, а бром ускоряет растворение окисной пленки.

Образующиеся после травления в растворах CP окисные пленки являются более плотными и содержат значительно меньше воды, что следует из результатов спектральных исследований [13]. В этом смысле они близки к окисным пленкам, полученным при травлении в перекиси водорода, но только после естественного или ускоренного старения образцов. Как будет видно далее, при этом мало различаются и электрофизические характеристики поверхностей германия, полученных обоими видами травлений, во всяком случае, когда образцы находятся в вакууме. Существенным различием двух поверхностей является значительно более сильно выраженная гидрофильность поверхности германия, протравленного в перекиси водорода [14].

Как будет видно из дальнейшего, реальная поверхность полупроводников, покрытая пленкой его окисных соединений, резко отличается по своим свойствам от атомарно-чистой поверхности. Наиболее важное и общее отличие реальной поверхности полупроводника от атомарно-чистой заключается в значительно меньших концентрациях поверхностных состояний, во всяком случае тех, которые проявляются экспериментально. Согласно теоретическим оценкам и результатам экспериментов на атомарно-чистых поверхностях, концентрации поверхностных состояний имеют в этом случае величины порядка или немногим меньше концентраций поверхностных атомов решетки. На реальных поверхностях германия и

кремния, при хорошем их приготовлении, суммарные концентрации «биографических» поверхностных состояний могут быть на два-три порядка меньше. К ним, правда, необходимо прибавить адсорбционные поверхностные состояния, концентрации которых приближаются к концентрациям поверхностных атомов кристалла. Однако они обладают некоторыми особыми свойствами, и, кроме того, от их влияния можно избавиться при проведении эксперимента в особых условиях или при большой толщине окисной пленки. Все это позволяет рассматривать поверхностную пленку окисных соединений в качестве *защиты* поверхности полупроводника. Дальше мы увидим, что это слово нельзя понимать буквально, так как защитные свойства обычных окисных пленок далеко не так хороши, как бы этого хотелось. В связи с этим, кстати, в последние годы ведутся широкие исследования и разработка методов синтеза более стабильных во времени и стойких в химическом отношении защитных пленок, в том числе и неокисной природы (сульфидов, нитридов, карбидов).

В основном, в понятие защиты поверхности полупроводника диэлектрической пленкой вкладывается другой смысл, связанный с пассивацией свободных валентных связей поверхностных атомов. Наблюдаемые экспериментально поверхностные состояния на реальной поверхности, видимо, не могут быть обусловлены регулярными связями поверхностных атомов германия или кремния с кислородом (в случае окисных пленок), потому что концентрации тех и других различаются на несколько порядков величины. Это означает, что поверхностные состояния, соответствующие этим связям, обычно не могут наблюдаться, а то, что проявляется в экспериментах, является следствием существования определенных *дефектов* границы раздела полупроводник — защитная диэлектрическая пленка.

Очевидно, можно предполагать самую различную природу таких дефектов. Прежде всего, к их числу следует отнести все те структурные дефекты, о которых говорилось ранее, ибо условия образования связей атомов полупроводника, входящих в эти дефекты, с атомами кислорода будут заметно отличаться от соответствующих

условий для регулярных поверхностных атомов. Можно предполагать и наличие связей с чужеродными атомами, захваченными поверхностью в ходе процесса травления. Наконец, наряду с заведомо преобладающим типом связей атомов полупроводника с кислородом, которому не соответствуют наблюдаемые экспериментально поверхностные состояния, могут существовать в определенных количествах и другие типы связей, которым будут соответствовать поверхностные состояния, проявляющиеся в эксперименте. Нельзя, в частности, исключить возможность, хотя и представляющуюся маловероятной, что свободные валентности части поверхностных атомов останутся ненасыщенными. В ничтожно малых концентрациях такие свободные валентности, захватившие избыточный электрон из объема полупроводника, в принципе, видимо, могли бы существовать.

Таким образом, можно ожидать достаточно много и весьма разнообразных дефектов границы раздела полупроводник — защитная диэлектрическая пленка. К ним следует прибавить еще химические примеси и дефекты строения самой диэлектрической пленки, особенно те из них, которые расположены в непосредственной близости от границы раздела. Поскольку к этим дефектам полностью относятся все те рассуждения, которые ранее приводились для адсорбированных на поверхности частиц, очевидно, что часть этих дефектов может быть заряжена. При этом, в полной аналогии со сказанным выше, можно ожидать существования дефектов с ярко выраженными донорными и акцепторными свойствами, а также дефектов, которые могут быть отрицательно заряжены, нейтральны или положительно заряжены в зависимости от положения уровня Ферми на поверхности по отношению к соответствующим уровням дефекта.

Суммарный заряд поверхностных дефектов, который в дальнейшем мы будем именовать поверхностным зарядом, $Q_{пов}$, приводит к появлению ряда специфических свойств полупроводника, в известной мере условно называемых поверхностными свойствами. Анализу следствий, вытекающих из факта существования поверхностного заряда, будут посвящены следующие параграфы этой главы.

В то же время существование поверхностных состояний следует учитывать и более непосредственно, а не только как причину появления поверхностного заряда. Действительно, энергетические уровни поверхностных состояний являются частью общей системы энергетических уровней кристалла полупроводника. Это значит, что все характеристики полупроводника, зависящие от характера энергетического спектра электронов, зависят в той или иной мере и от поверхностных состояний.

Можно представить себе случай, и он действительно реализуется для тонких слоев полупроводников, когда общее количество энергетических уровней поверхностных состояний электронов сравнимо или даже преобладает над количеством объемных энергетических уровней. В этом случае основные характеристики системы, такие, например, как положение равновесного уровня Ферми, будут определяться в значительной мере или даже главным образом поверхностными состояниями.

При нарушениях термодинамического равновесия в полупроводнике, вызванных длительным действием каких-либо внешних возбуждений, поверхностные центры рекомбинации и захвата, наряду с объемными, будут определять квазиравновесные концентрации носителей заряда, т. е. положения так называемых квазиуровней Ферми. С другой стороны, при включении или выключении внешних возбуждений, поверхностные центры рекомбинации и захвата будут вместе с объемными участвовать в релаксационных процессах установления квазиравновесного состояния или возвращения к термодинамическому равновесию. Как мы увидим ниже, заведомое преобладание поверхностных центров в этих процессах наблюдается даже для довольно толстых слоев полупроводников, с которыми весьма часто приходится иметь дело экспериментаторам и конструкторам полупроводниковых приборов электроники.

§ 2. Приповерхностный слой пространственного заряда

Образец полупроводника в нормальных условиях должен быть электрически нейтрален. Отсюда следует, что поверхностный заряд $Q_{\text{пов}}$ должен быть скомпенсирован равным по величине и обратным по знаку зарядом

в приповерхностном слое полупроводника. Этот последний заряд, экранирующий объем полупроводника от проникновения в него электрического поля, состоит в общем случае из находящихся в объеме полупроводника ионизованных доноров и акцепторов и подвижных электронов и дырок. Таким образом, приповерхностный слой полупроводника является *слоем пространственного заряда*, экранирующим объем полупроводника от поля поверхностного заряда, причем эта экранировка осуществляется за счет того, что равновесные концентрации электронов и дырок в слое отличны от объемных.

Распределение электростатического потенциала в слое пространственного заряда определяется уравнением Пуассона при соответствующих граничных условиях. Задачи такого типа решались еще при разработке первых теорий выпрямления Давыдовым [15] и Шоттки [16, 17], однако при этом учитывался только заряд нескомпенсированных доноров и акцепторов и не рассматривался непосредственный вклад подвижных носителей заряда. Такое решение годилось только для так называемого истощенного слоя, соответствующего обеднению приповерхностного слоя пространственного заряда основными носителями заряда.

Более полное и точное решение задачи, с учетом подвижных носителей заряда и поэтому пригодное для случая не только истощенного слоя, но и слоев обогащения и инверсии, было получено независимо рядом авторов.

Мы в дальнейшем будем следовать получившему наибольшее распространение варианту расчета, изложенному в работе К. Гарретта и В. Брэттена [18]. В этой работе рассматривается общий случай полупроводника, находящегося под действием какого-нибудь постоянного во времени возбуждающего фактора (освещение, проникающее излучение). Соответственно, термодинамическое равновесие в таком полупроводнике нарушено и концентрации носителей заряда: электронов — n и дырок — p превышают термодинамически равновесные величины n_0 и p_0. В любой точке полупроводника эти значения концентраций при отсутствии вырождения определяются статистикой Больцмана и могут следую-

щим образом быть выражены через квазиуровни Ферми φ_n и φ_p и электростатический потенциал ψ:

$$p = n_i e^{\beta(\varphi_p - \psi)}, \quad n = n_i e^{\beta(\psi - \varphi_n)}. \tag{2.1}$$

Здесь n_i — концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике; $\beta = q/kT$, где q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

Квазиуровни Ферми имеют свойства электрохимического потенциала. При термодинамическом равновесии $\varphi_p = \varphi_n = \varphi_0$, а концентрации носителей заряда имеют при этом равновесные значения повсюду, в том числе и вблизи поверхности, хотя, разумеется, зависят от координаты.

Электростатический потенциал ψ является мерой потенциальной энергии электрона в слое пространственного заряда и характеризует искривление энергетических зон кристалла в этой области. Потенциал вне приповерхностного слоя пространственного заряда, при $\chi \to \infty$, обозначим через ψ_0 и выберем его значение таким образом, чтобы потенциальная энергия электрона внутри кристалла $q\psi_0$ совпала со значением энергии Ферми в собственном полупроводнике E_i. Эту величину, которую мы для краткости будем всюду далее называть не вполне точным термином — середина запрещенной зоны*), удобно принять за начало отсчета для всех энергетических величин, относящихся к запрещенной зоне в объеме и на поверхности полупроводника. Значение электростатического потенциала внутри приповерхностного слоя пространственного заряда будет тогда характеризоваться величиной $q(\psi - \psi_0)$, а на самой поверхности — величиной $q(\psi_S - \psi_0)$, показанными на рис. 2.1. Положение равновесного уровня Ферми в объеме полупроводника будет определяться величиной $q\varphi_{\mathscr{V}} = q(\varphi_0 - \psi_0)$, с помощью которой просто выражаются

*) Положение уровня Ферми в собственном полупроводнике отличается от середины запрещенной зоны на величину, равную $^3/_4 kT \ln(m_p^*/m_n^*)$, где m_p^* и m_n^* — эффективные массы дырок и электронов, соответственно.

объемные равновесные концентрации дырок и электронов:

$$p_0 = n_i e^{\beta\varphi_v}, \quad n_0 = n_i e^{-\beta\varphi_v}. \tag{2.2}$$

Положение уровня Ферми на поверхности полупроводника определяется величиной $q\varphi_S = q(\varphi_0 - \psi_S)$, через которую выражаются поверхностные концентрации носителей заряда:

$$p_{S0} = n_i e^{-\beta\varphi_S}, \quad n_{S0} = n_i e^{\beta\varphi_S}. \tag{2.3}$$

Безразмерную величину $\beta\varphi_S = (q\varphi_S/kT)$ обычно называют *поверхностным потенциалом*, в отличие от поверхностного электростатического потенциала, размерного $q(\psi_S - \psi_0)$, или безразмерного $\beta(\psi_S - \psi_0)$.

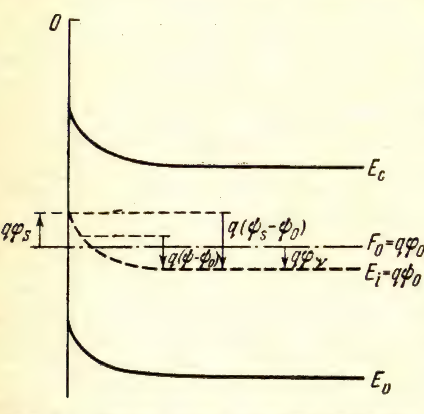


Рис. 2.1. Зонная схема приповерхностного слоя пространственного заряда. На схеме пояснены значения основных величин.

Знак электростатического потенциала в соответствии с соотношениями (2.1) и (2.3) будет отрицателен, если зоны вблизи поверхности изогнуты вверх, и положителен, если они изогнуты вниз. Соответственно, знаки потенциалов φ_v и φ_S будут отрицательны, если уровень Ферми находится в верхней половине запрещенной зоны в объеме или в нижней на поверхности, и положительны, если он в нижней половине запрещенной зоны в объеме или в верхней половине на поверхности. На рис. 2.1 показан случай, когда $q(\psi_S - \psi_0)$ и $q\varphi_v$ отрицательны, а $q\varphi_S$ положительна.

Рассмотрим случай полубесконечного полупроводника; тогда уравнение Пуассона для нашей одномерной задачи будет иметь следующий простой вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon\varepsilon_0}\rho(x). \tag{2.4}$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость вещества полупроводника, ε_0 — вакуума, а $\rho(x)$ — плотность объемного заряда в точке полупроводника, удаленной на расстояние x от его поверхности.

Граничными условиями задачи являются равенства:

$$\left.\begin{aligned} &\psi=\psi_S && \text{при} \quad x=0,\\ &\psi=\psi_0 \quad \text{и} \quad \frac{d\psi}{dx}=0 && \text{при} \quad x\to\infty. \end{aligned}\right\} \qquad (2.5)$$

В случае полной ионизации примесей, распределение которых принимается однородным по объему полупроводника, плотность объемного заряда в любой точке полупроводника будет выражаться равенством:

$$\rho(x)=q(N_D-N_A+p-n), \qquad (2.6)$$

где N_D и N_A — концентрации ионизованных доноров и акцепторов.

Поскольку условие электрической нейтральности вне приповерхностного слоя пространственного заряда записывается в виде соотношения:

$$N_D-N_A+p_0-n_0=0, \qquad (2.7)$$

где p_0 и n_0 — равновесные объемные концентрации дырок и электронов, то равенство (2.6) может быть преобразовано:

$$\rho(x)=q[(p-p_0)-(n-n_0)]. \qquad (2.8)$$

Наконец, соотношения (2.1) — (2.3) позволяют представить плотность объемного заряда в виде функции электростатического потенциала, что приводит к следующему виду уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{4\pi q n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}\left[e^{\beta(\varphi_p-\psi)}-e^{\beta(\varphi_0-\psi_0)}-e^{\beta(\psi-\varphi_n)}+e^{\beta(\psi_0-\varphi_0)}\right]. \qquad (2.9)$$

Если принять, что квазиуровни Ферми φ_p и φ_n не претерпевают заметных изменений с координатой внутри приповерхностной области пространственного заряда *),

*) К обсуждению этого предположения мы обратимся несколько позже.

то уравнение (2.9) содержит только величину ψ, зависящую от координаты x.

Для интегрирования уравнения Пуассона удобно ввести *безразмерный электростатический потенциал*:

$$Y = \beta(\psi - \psi_0), \tag{2.10}$$

а также безразмерную величину λ, характеризующую объемные свойства образца полупроводника:

$$\lambda = \left(\frac{p_0}{n_0}\right)^{1/2} = \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0} = e^{\beta(\varphi_0 - \psi_0)} = e^{\beta\varphi_{\gamma}}. \tag{2.11}$$

Из соотношений (2.11) следует, что λ равна единице для собственного полупроводника. Она тем больше единицы, чем резче выражена дырочная проводимость в данном образце полупроводника и, следовательно, чем ниже расположен равновесный уровень Ферми φ_0 по отношению к уровню потенциала ψ_0. Она тем меньше единицы, чем резче выражена электронная проводимость образца и, соответственно, чем выше расположен равновесный уровень Ферми по отношению к уровню потенциала ψ_0.

Таким образом, величина λ однозначно характеризует соотношение равновесных концентраций носителей заряда в объеме образца полупроводника и будет нами широко использоваться в дальнейшем.

Введем также безразмерную величину, характеризующую степень отклонения концентраций носителей заряда от их равновесных значений в объеме полупроводника. Если процессы захвата избыточных носителей заряда в объеме полупроводника отсутствуют, а это мы будем предполагать далее повсюду, то степень нарушения термодинамического равновесия в полупроводнике может быть охарактеризована *безразмерным уровнем инъекции*, вводимым при помощи соотношения:

$$\delta = \frac{\Delta n}{n_i} = \frac{\Delta p}{n_i}. \tag{2.12}$$

Здесь $\Delta n = \Delta p$ — избыточные концентрации носителей заряда в объеме полупроводника за пределами приповерхностной области пространственного заряда. В этом случае $\psi = \psi_0$ и с помощью (2.1) легко установить связи

между уровнем инъекции δ и расстояниями между квазиуровнем и уровнем Ферми $(\varphi_p - \varphi_0)$ и $(\varphi_0 - \varphi_n)$:

$$\left.\begin{aligned} e^{\beta(\varphi_p-\varphi_0)} &= \delta\lambda^{-1} + 1 = \frac{\Delta p}{p_0} + 1, \\ e^{\beta(\varphi_0-\varphi_n)} &= \delta\lambda + 1 = \frac{\Delta n}{n_0} + 1. \end{aligned}\right\} \tag{2.13}$$

Используя введенные безразмерные величины, можно записать уравнение Пуассона в следующем виде:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} = -\frac{4\pi q n_i \beta}{\varepsilon\varepsilon_0}\left[(\delta+\lambda)e^{-Y} - (\delta+\lambda^{-1})e^{Y} - (\lambda-\lambda^{-1})\right]. \tag{2.14}$$

Первый интеграл этого уравнения легко может быть получен умножением обеих его частей на $2(dY/dx)$. Используя граничное условие $dY/dx = 0$ при $Y = 0$, получаем:

$$\frac{dY}{dx} = \frac{2}{\mathscr{L}_D} F(Y, \lambda, \delta), \tag{2.15}$$

а в условиях термодинамического равновесия:

$$\frac{dY}{dx} = \frac{2}{\mathscr{L}_D} F(Y, \lambda), \tag{2.16}$$

где

$$\mathscr{L}_D = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 n_i}\right]^{1/2}, \tag{2.17}$$

$$F(Y, \lambda, \delta) = \mp\left[(\delta+\lambda)(e^{-Y}-1) + (\delta+\lambda^{-1})(e^{Y}-1) + (\lambda-\lambda^{-1})Y\right]^{1/2}, \tag{2.18}$$

$$F(Y, \lambda) = \mp\left[\lambda(e^{-Y}-1) + \lambda^{-1}(e^{Y}-1) + (\lambda-\lambda^{-1})Y\right]^{1/2}, \tag{2.19}$$

причем знаку минус перед скобкой соответствуют положительные, а знаку плюс — отрицательные значения безразмерного электростатического потенциала Y. Величина $\mathscr{L}_D$ имеет размерность длины и по своему физическому смыслу аналогична дебаевской длине экранирования в теории электролитов. Выражение (2.17) определяет длину экранирования поля поверхностного заряда в собственном полупроводнике, равную, например, в случае германия при комнатной температуре $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ *см*.

Соотношение (2.15) определяет напряженность электрического поля в любой точке приповерхностной области

пространственного заряда в полупроводнике, в том числе и на его поверхности, являющейся границей этой области.

С другой стороны, согласно теореме Гаусса — Остроградского, заряд в приповерхностном слое пространственного заряда $Q_{\text{пр. зар}}$ однозначно связан с напряженностью поля на границе слоя. В общем случае эта связь будет выражаться соотношением:

$$-Q_{\text{пов}} = Q_{\text{пр. зар}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4\pi}\left|\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=0} = qn_i\mathscr{L}_D F(Y_S,\ \lambda,\ \delta), \quad (2.20)$$

а в случае термодинамического равновесия:

$$-Q_{\text{пов}} = Q_{\text{пр. зар}} = qn_i\mathscr{L}_D F(Y_S,\ \lambda). \quad (2.21)$$

Здесь $Y_S = \beta(\psi_S - \psi_0)$ — значение *безразмерного электростатического потенциала на поверхности* полупроводника.

В соответствии с принятым условием, знаки функций $F(Y_S, \lambda, \delta)$ и $F(Y_S, \lambda)$ соответствуют знаку заряда в слое пространственного заряда $Q_{\text{пр. зар}}$. С другой стороны, поверхностный заряд $Q_{\text{пов}}$, сосредоточенный в поверхностных состояниях, в отсутствие внешнего электрического поля равен по величине, но обратен по знаку заряду в слое пространственного заряда.

Таким образом, соотношения (2.20) и (2.21) устанавливают прямую связь между величиной и знаком суммарного заряда в приповерхностной области полупроводника и величиной и знаком поверхностного электростатического потенциала Y_S, определяющего строение области пространственного заряда. На рис. 2.2 приведены примеры этой связи для случая термодинамического равновесия ($\delta = 0$) и разных значений параметра λ.

В заключение этого параграфа рассмотрим вопрос об ограничениях применимости исходных соотношений и полученного решения.

Одно из этих ограничений, относящееся к термодинамически неравновесному состоянию полупроводника, мы уже упоминали. Оно связано с предположением об отсутствии заметных градиентов квазиуровней Ферми в приповерхностной области пространственного заряда.

Поскольку, как мы увидим в дальнейшем, в действительности такие градиенты вблизи поверхности полупроводника всегда возникают при наличии в образце избыточных носителей заряда, речь может идти только о том, достаточно ли малы эти градиенты для того, чтобы их

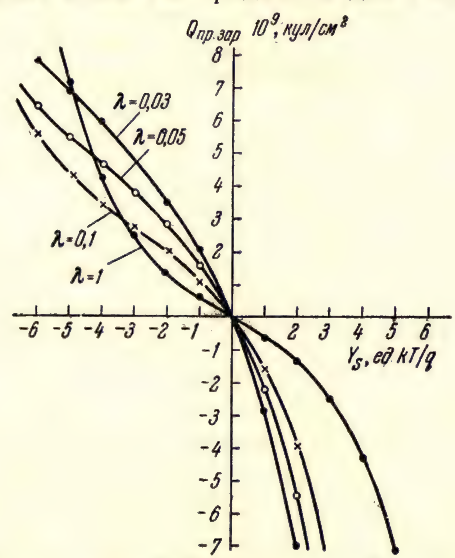


Рис. 2.2. Заряд в слое пространственного заряда взависимости от Y_S при нескольких значениях параметра λ.

влиянием на распределение носителей заряда в приповерхностной области можно было пренебречь. Необходимым, но еще не достаточным для этого является условие

$$\mathscr{L}_D \ll L, \tag{2.22}$$

где длина экранирования $\mathscr{L}_D$, а $L = \sqrt{D\tau_{об}}$ — длина диффузионного смещения избыточных носителей заряда в объеме полупроводника. Поскольку последняя определяет величину градиентов квазиуровней Ферми за счет объемной рекомбинации (см., например, [М5]), условие (2.22) обеспечивает возможность пренебрежения этими градиентами на протяжении области пространственного заряда. Дополнительным условием является при этом ограничение величины скорости поверхностной рекомби-

нации, которая, как будет показано, в ряде случаев оказывает определяющее влияние на величины градиентов квазиуровней Ферми вблизи поверхности.

Ограничения проведенного рассмотрения для термодинамически равновесных условий обусловлены двумя основными факторами:

1) Применение соотношений классической статистики (2.1), выражающих зависимость концентраций свободных носителей заряда от электростатического потенциала ψ, допустимо только при *не слишком быстрых изменениях* последнего с расстоянием. Как только изменения электростатического потенциала на расстояниях порядка длины волны электрона перестанут быть *малыми* по сравнению с величиной kT/q, можно ожидать проявления квантовых эффектов, которые потребуют изменения статистического аппарата. Очевидно, что это обстоятельство накладывает ограничение на величины *абсолютных значений* поверхностных электростатических потенциалов, для которых остаются справедливыми полученные решения.

2) Использование усредненного значения ψ вместо действительного, изменяющегося от точки к точке вследствие статистических флуктуаций локальных концентраций примесей и подвижных носителей зарядов, также может вносить некоторые погрешности, тем бóльшие, чем выше *абсолютные значения* поверхностного электростатического потенциала.

Оценки обоих этих ограничений, проведенные в работе К. Гаррета и В. Брэттена [18], показывают, что в случае германия и кремния они не являются сколько-нибудь существенными во всей практически важной области изменения поверхностного электростатического потенциала.

§ 3. Поверхностный потенциальный барьер и работа выхода

Согласно полученному в предыдущем параграфе результату, наличие поверхностного заряда приводит к появлению потенциального барьера в приповерхностной области полупроводника, обусловленного образованием

в ней области пространственного заряда. Высота и знак этого потенциального барьера характеризуются поверхностным электростатическим потенциалом Y_S, который соотношениями (2.20) и (2.21) однозначно связан с величиной и знаком поверхностного заряда на полупроводнике.

Для определения формы приповерхностного потенциального барьера необходимо получить второй интеграл уравнения Пуассона.

Рассмотрим сначала случай собственного полупроводника, когда второй интеграл может быть получен в квадратурах. Соотношение (2.15) для собственного полупроводника в равновесных условиях ($\lambda = 1$, $\delta = 0$) будет иметь вид:

$$\frac{dY}{dx} = \mp \frac{2}{\mathscr{L}_D}\left[e^{-Y} + e^{Y} - 2\right]^{1/2} = \mp \frac{4}{\mathscr{L}_D}\,\mathrm{sh}\left(\frac{Y}{2}\right). \tag{3.1}$$

Интегрирование при граничном условии $x = 0$, $Y = Y_S$:

$$\frac{x}{\mathscr{L}_D} = \frac{1}{4}\int\limits_{Y_S}^{Y} \frac{dY}{\mp\,\mathrm{sh}\,(Y/2)}, \tag{3.2}$$

дает

$$\frac{2x}{\mathscr{L}_D} = \ln\frac{\mathrm{th}\,(Y_S/4)}{\mathrm{th}\,(Y/4)} \tag{3.3}$$

или

$$\mathrm{th}\,(Y/4) = \mathrm{th}\,(Y_S/4)\exp\left(-\frac{2x}{\mathscr{L}_D}\right). \tag{3.4}$$

Хотя найденная зависимость изменения электростатического потенциала с расстоянием от поверхности собственного полупроводника имеет весьма компактный вид, описываемую им форму приповерхностного потенциального барьера представить себе не так просто. Очевидно только, что электростатический потенциал относительно быстро изменяется в области малых расстояний от поверхности, причем тем быстрее, чем больше абсолютная величина поверхностного электростатического потенциала Y_S и значительно медленнее в области больших расстояний от поверхности. Построенная при

помощи соотношения (3.4) серия кривых, описывающих форму потенциального барьера в собственном полупроводнике, при разных значениях Y_S приведена на рис. 3.1.

В общем случае примесного полупроводника второй интеграл уравнения Пуассона в равновесных условиях ($\delta = 0$) и при том же граничном условии $x = 0$, $Y = Y_S$ имеет вид:

$$\frac{2x}{\mathscr{L}_D} = \int\limits_{Y_S}^{Y} \frac{dY}{\mp F(Y, \lambda)}, \quad (3.5)$$

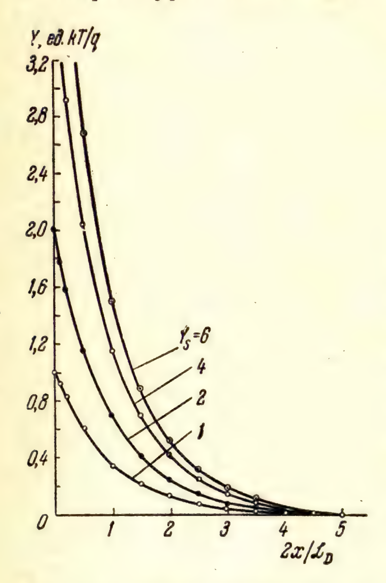


Рис. 3.1. Форма потенциального барьера в собственном полупроводнике при различных значениях поверхностного электростатического потенциала.

и в квадратурах не может быть выражен. Результаты численного интегрирования выражения (3.5) приведены для ряда значений параметра λ на рис. 3.2. Хотя приведенные на этом рисунке кривые дают исчерпывающее представление о форме приповерхностного потенциального барьера (во всяком случае, при выбранных значениях характеризующих его параметров) безусловно, целесообразным является и приближенное рассмотрение ряда частных случаев.

Прежде чем перейти к этому вопросу, остановимся кратко на определении некоторых широко распространенных терминов, относящихся к различным типам приповерхностных потенциальных барьеров (рис. 3.3). Случай *а*) относится к так называемым слоям обогащения, когда концентрация основных для данного образца полупроводника носителей заряда в приповерхностном слое превышает их концентрацию в объеме полупроводника. Из рисунка следует, что таким слоям в образцах электронной проводимости соответствуют отрицательные, а в образцах дырочной проводимости —

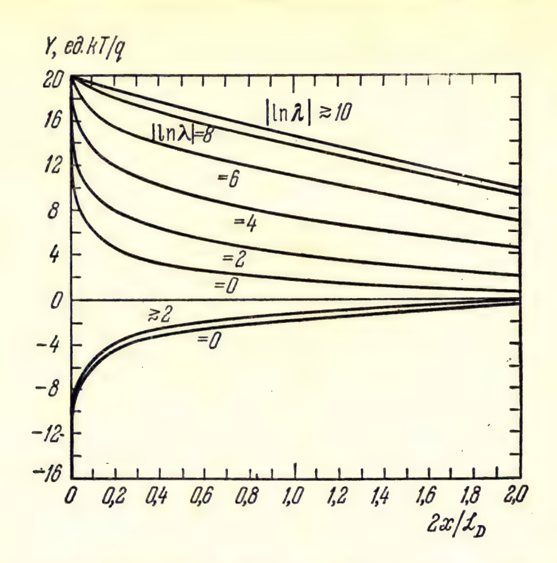


Рис. 3.2. Форма потенциального барьера в примесном полупроводнике при значениях $Y_S = \pm 20$ в зависимости от положения уровня Ферми в объеме. Знаки Y соответствуют отрицательным значениям $\ln \lambda$, т. е. электронной проводимости объема. При положительных $\ln \lambda$ (дырочной проводимости) знаки Y будут обратными.

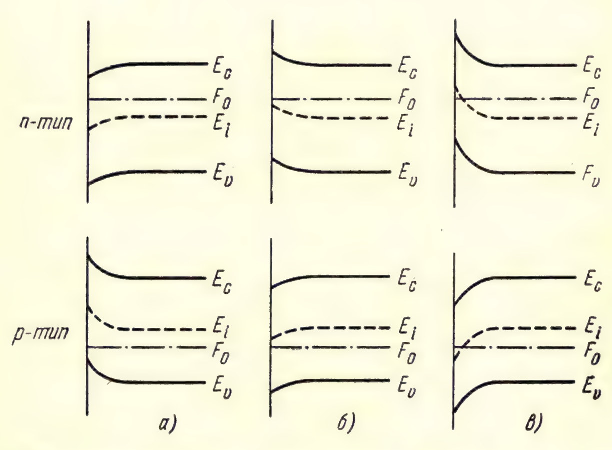


Рис. 3.3. Все возможные виды потенциальных барьеров на поверхности полупроводников n-типа и p-типа проводимости. *а*) Слои обогащения; *б*) слои обеднения; *в*) слои инверсии.

положительные значения поверхностного электростатического потенциала.

Рисунок *б*) иллюстрирует так называемые слои обеднения, когда концентрация основных носителей заряда в приповерхностном слое меньше их концентрации в объеме полупроводника, а концентрация неосновных — хотя и больше, но даже на самой поверхности еще не превышает собственной концентрации носителей заряда. Частным и предельным случаем слоя обеднения является собственная поверхность, когда уровень Ферми на поверхности совпадает с серединой запрещенной зоны. Слои обеднения образуются при значениях Y_S, обратных по знаку случаям слоев обогащения.

Наконец, случай *в*) описывает так называемые слои инверсии, когда тип проводимости приповерхностного слоя обратен типу проводимости в объеме полупроводника. Для образования инверсионных слоев вблизи поверхности полупроводника необходимо, чтобы Y_S был того же знака, что и для слоев обеднения, т. е. положительный для образцов p-типа и отрицательный для образцов n-типа. Однако абсолютные значения поверхностных электростатических потенциалов в этом случае значительно выше и зависят от положения уровня Ферми в объеме полупроводника. Условием образования слоев инверсии является пересечение уровня Ферми кривой, описывающей положение середины запрещенной зоны в полупроводнике, которое может быть выражено неравенством:

$$Y_S > \frac{q(\varphi_0 - \psi_0)}{kT}. \qquad (3.6)$$

Это условие учитывает не только величину, но и знаки поверхностного электростатического потенциала, необходимые для образования слоев инверсии. Действительно, по принятому условию знаков, разность $(\varphi_0 - \psi_0)$ положительна в образцах p-типа, а в этом случае для образования слоя инверсии нужен и положительный поверхностный электростатический потенциал. В образцах n-типа обе эти величины будут отрицательными.

Очевидно, что в случае резко выраженных слоев обогащения, когда первый или второй члены в выражении

(2.18), описывающие концентрацию *основных* носителей заряда, существенно превосходят третий, интегрирование уравнения (3.5) может быть выполнено. В условиях термодинамического равновесия ($\delta = 0$) получаем, например, для образца n-типа:

$$\frac{2x}{\mathscr{L}_D} = - \int\limits_{Y_S}^{Y} \frac{dY}{\lambda^{-1/2} e^{Y/2}} = 2\lambda^{1/2} \left(e^{-Y/2} - e^{-Y_S/2}\right) \qquad (3.7)$$

или

$$\frac{x}{\mathscr{L}_{\text{эфф}}} = e^{-Y/2} - e^{-Y_S/2}. \qquad (3.8)$$

Здесь эффективная длина экранирования определяется соотношением:

$$\mathscr{L}_{\text{эфф}} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 n_0}\right]^{1/2}, \qquad (3.9)$$

в которое вместо собственной концентрации n_i входит концентрация n_0 *основных* для данного образца полупроводника носителей заряда — электронов.

В случае образца дырочной проводимости легко получить соотношения, вполне аналогичные (3.8) и (3.9). При этом у показателей экспонент будут положительные знаки (но сами значения электростатического потенциала будут отрицательными), а в эффективную длину экранирования вместо объемной концентрации электронов войдет концентрация дырок.

Согласно уравнению (3.8), электростатический потенциал в слоях обогащения быстро изменяется с расстоянием в глубь полупроводника, так что основная часть заряда в приповерхностной области сосредоточена в тонком слое, мерой толщины которого является эффективная длина экранирования.

В случае слоев обеднения концентрации как основных, так и неосновных носителей заряда в слое малы, и основную роль в компенсации поверхностного заряда играет неподвижный заряд нескомпенсированных доноров или акцепторов. Очевидно, что в этом случае изменение электростатического потенциала с расстоянием внутри слоя будет относительно медленным, а толщина

слоя пространственного заряда относительно большой, так как увеличение заряда в слое может осуществляться только за счет распространения слоя пространственного заряда в глубину полупроводника.

Из вида функции $F(Y_S, \lambda)$ следует, что условие того, что можно пренебречь членом, представляющим *основные* носители заряда, по сравнению с третьим членом, описывающим влияние ионизованных доноров и акцепторов, может быть записано в виде:

$$e^{-|Y_S|} \ll |Y_S|,$$

т. е.

$$|Y_S| > 3. \tag{3.10}$$

Отметим, что поскольку в связи с неравенством (3.6) существуют ограничения для существования слоев обеднения и со стороны больших значений поверхностного потенциала:

$$Y_S \leqslant \frac{q(\varphi_0 - \psi_0)}{kT}, \tag{3.11}$$

то диапазон значений Y_S, где возможно пренебрежение экспоненциальными членами, весьма невелик, во всяком случае для сравнительно высокоомных образцов полупроводника. Внутри этого диапазона интегрирование уравнения (3.5) может быть выполнено и дает следующий результат:

$$\frac{x}{\mathscr{L}_{эфф}} = \left(\sqrt{Y_S - 1} - \sqrt{Y - 1}\right), \tag{3.12}$$

где

$$\mathscr{L}_{эфф} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 (n_0 + p_0)}\right]^{1/2}. \tag{3.13}$$

Соотношение (3.12) соответствует параболическому закону изменения электростатического потенциала с расстоянием и описывает так называемый *барьер Шоттки*, фигурировавший в первых теориях выпрямления на контакте полупроводника с металлом.

В случае слоев обеднения при меньших абсолютных значениях Y_S, чем это требуется неравенством (3.10), интегрирование уравнения (3.5) в квадратурах не может

быть выполнено, а барьер будет соответствовать приближенно параболической форме.

В случае хорошо выраженных слоев инверсии в соотношении (2.19) можно пренебречь всеми членами, кроме экспоненциального, описывающего вклад *неосновных* носителей заряда в формировании ближайшей к поверхности части приповерхностного слоя. При этом интегрирование соотношения (3.5) также не представляет труда и дает результат, вполне аналогичный (3.8):

$$\frac{x}{\mathcal{L}_{\text{эфф}}} = e^{-|Y|/2} - e^{-|Y_S|/2}, \tag{3.14}$$

где, однако, эффективная длина экранирования определяется *неосновными* для данного образца полупроводника носителями заряда:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{эфф}} &= \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 p_0}\right]^{1/2} \quad \text{для образца } n\text{-проводимости,} \\ \mathcal{L}_{\text{эфф}} &= \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 n_0}\right]^{1/2} \quad \text{для образца } p\text{-проводимости.} \end{aligned}\right\} \tag{3.15}$$

Инверсионный слой, подобно слою обогащения, весьма тонок, однако в образцах, достаточно далеких от собственных, за ним всегда следует толстый слой обеднения, описываемый уравнениями (3.12) и (3.13), граница которого определяется соотношением (3.11).

Наконец, рассмотрим потенциальный барьер, соответствующий малым абсолютным значениям поверхностного электростатического потенциала $|Y_S| \ll 1$.

Разлагая экспоненты в выражении (3.15) в ряды и ограничиваясь квадратичными членами разложений, получаем интеграл (3.5) в виде:

$$\frac{x}{\mathcal{L}_{\text{эфф}}} = \int_{Y_S}^{Y} \frac{dY}{Y} = -\ln\frac{|Y|}{|Y_S|}, \tag{3.16}$$

так что

$$Y = Y_S \exp\left(-\frac{x}{\mathcal{L}_{\text{эфф}}}\right), \tag{3.17}$$

где

$$\mathcal{L}_{\text{эфф}} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 (n_0 + p_0)}\right]^{1/2}. \tag{3.18}$$

Соотношение (3.17) свидетельствует о том, что малые изменения электростатического потенциала распространяются в глубь полупроводника, строго говоря, до бесконечности. Однако, поскольку сами эти изменения малы по сравнению с величиной kT/q, свойства этой области пространственного заряда весьма мало отличаются от свойств невозмущенного объема полупроводника.

Само собой очевидно, что рассмотренной областью малых изменений электростатического потенциала завершаются и все рассмотренные ранее случаи слоев обогащения, обеднения и инверсии. Необходимо подчеркнуть также, что, как следует из проведенных приближенных расчетов, длины различных областей пространственного заряда определяются не дебаевской длиной экранирования, а эффективными значениями длин экранирования, в которых в зависимости от вида области фигурируют объемные концентрации основных или неосновных носителей заряда либо сумма объемных концентраций носителей заряда обоих типов.

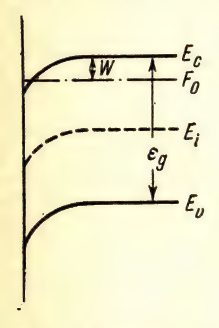


Рис. 3.4. Зонная схема при вырождении на поверхности.

В эксперименте, как мы увидим в дальнейшем, может встретиться еще одна область пространственного заряда, которая характеризуется вырождением электронного или дырочного газа в ее пределах. Очевидно, что в случае не вырожденного в объеме полупроводника, который нас и будет интересовать, вырождение в приповерхностном слое может возникнуть в случаях особо сильно выраженных слоев обогащения и инверсии, когда уровень Ферми вблизи поверхности попадает в одну из зон полупроводника (рис. 3.4).

Поскольку распределение электронов и дырок в зонах в случае вырождения определяется не статистикой Больцмана, а статистикой Ферми — Дирака, выполненное в предыдущем параграфе интегрирование уравнения Пуассона для случая вырождения не годится. Можно, однако, показать [19], что, при полной ионизации атомов примесей в объеме, первый интеграл уравнения Пуас-

сона может быть получен в форме, аналогичной уравнению (2.16):

$$\frac{dY}{dx} = \frac{2}{\mathscr{L}_{\text{эфф}}} F. \tag{3.19}$$

Здесь $\mathscr{L}_{\text{эфф}}$ — эффективная длина экранирования, выражение для которой соответствует одному из соотношений (3.9) или (3.15) в зависимости от типа проводимости полупроводника и характера вырожденного слоя. Функция F, однако, будет теперь иметь другой вид. Например, в случае слоя обогащения в образце дырочной проводимости она будет в хорошем приближении выражаться следующим образом:

$$F(Y_S,\ W) \approx \sqrt{\frac{\pi}{4}} \left[\frac{4}{3} \pi^{-1/2} e^{W} \Phi(\eta) - |Y_S| - 1\right]^{1/2}, \tag{3.20}$$

где

$$\Phi(\eta) \equiv \int_0^\infty \frac{z^{3/2}\, dz}{1 + \exp(z - \eta)} \tag{3.21}$$

представляет собой функцию, табулированную в работе [20], а ее аргумент

$$\eta \equiv (|Y_S| - W) \tag{3.22}$$

связан с толщиной области приповерхностного пространственного заряда, где реализуются условия вырождения. W, как это видно из рис. 3.4, представляет собой энергетическое расстояние (в единицах kT) между уровнем Ферми и краем зоны основных носителей заряда в объеме полупроводника.

В случае инверсионного слоя в образце дырочной проводимости

$$F(Y_S, \varepsilon_g - W) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{4}{3} \pi^{-1/2} \frac{\exp(\varepsilon_g - W)}{\lambda^2} \Phi(\eta) + |Y_S| - 1\right]^{1/2}, \tag{3.23}$$

где $\Phi(\eta)$ имеет прежний вид, но ее аргумент η теперь равен:

$$\eta \equiv (|Y_S| - \varepsilon_g + W), \tag{3.24}$$

т. е. зависит от энергетического расстояния (в единицах kT) между уровнем Ферми и краем зоны неосновных

носителей заряда в объеме полупроводника $(\varepsilon_g - W)$, где ε_g — ширина запрещенной зоны. В соответствии с (3.19), используя значения функции F, можно подсчитать обычным способом при помощи уравнения (2.17) заряд в слое пространственного заряда, соответствующий различным значениям поверхностного электростатического потенциала.

При этом после достижения условий вырождения будет иметь место более медленное возрастание заряда

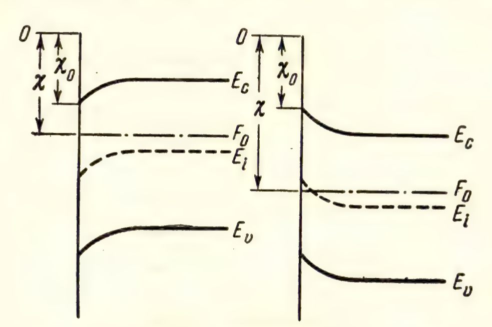


Рис. 3.5. Влияние приповерхностного потенциального барьера на работу выхода электрона из полупроводника.

в слое пространственного заряда с ростом поверхностного электростатического потенциала, связанное с изменением статистики распределения носителей заряда в зонах.

В заключение этого параграфа рассмотрим одно из следствий существования приповерхностного потенциального барьера, которое допускает прямую экспериментальную проверку.

Речь идет о так называемой *работе выхода полупроводника*, определяющей закономерности электронной эмиссии из него. По определению, работа выхода равна разности энергий свободного электрона вне кристалла и электрона с энергией, соответствующей положению уровня Ферми в кристалле. Поскольку, как это непосредственно следует из рис. 3.5, эта разность энергий изменяется в присутствии приповерхностного потенциального барьера, между работой выхода и поверхностным элек-

тростатическим потенциалом существует прямая связь. Если обозначить через χ_0 электронное сродство, то работа выхода в отсутствие приповерхностного потенциального барьера будет $\chi_0 + {}^1/_2 E_g + q\varphi_v$, а при наличии его

$$\chi = \chi_0 + {}^1/_2 E_g + q\varphi_v - Y_S kT. \tag{3.25}$$

При положительных значениях Y_S, соответствующих изгибу зон вниз, работа выхода уменьшается, а при отрицательных его значениях, соответствующих изгибу зон вверх, — возрастает.

Как мы увидим далее, соотношение (3.25) подтверждается, во всяком случае качественно, на опыте. Есть одно существенное обстоятельство, которое в большинстве практически важных случаев и не позволяет ожидать большего, чем качественное соответствие. Дело в том, что соотношение (3.25), строго говоря, пригодно только для атомарно-чистых поверхностей полупроводников. Как уже упоминалось, реальная поверхность полупроводника обычно покрыта окисной пленкой и слоем (или даже слоями) адсорбированных атомов и молекул. Скачки и падения потенциала в этих слоях, суммарная величина которых может изменяться в зависимости от условий эксперимента, войдут в качестве дополнительного переменного слагаемого в уравнение (3.25), вследствие чего оно потеряет свою количественную определенность.

§ 4. Емкость приповерхностного слоя пространственного заряда и поверхностная фото-ЭДС

Изменение заряда в слое пространственного заряда при изменении поверхностного электростатического потенциала может быть охарактеризовано путем введения некой емкости. Поскольку связь между зарядом и потенциалом в приповерхностном слое нелинейна, имеет смысл говорить о *дифференциальной емкости слоя пространственного заряда*, которая может быть определена соотношением:

$$C_{\text{пр. зар}} = \beta \left| \frac{\partial Q_{\text{пр. зар}}}{\partial Y_S} \right|. \tag{4.1}$$

Подставляя в (4.1) выражение (2.20) для заряда в слое пространственного заряда, получаем:

$$C_{\text{пр. зар}} = qn_i\beta\mathscr{L}_D \left| \frac{\partial F(Y_S, \lambda, \delta)}{\partial Y_S} \right|. \qquad (4.2)$$

Наконец, выполнив дифференцирование, получаем окончательно:

$$C_{\text{пр. зар}} = qn_i\beta\mathscr{L}_D \left| \frac{(\lambda^{-1}+\delta)\,e^{Y_S} - (\lambda+\delta)\,e^{-Y_S} + (\lambda-\lambda^{-1})}{2F(Y_S, \lambda, \delta)} \right|. \qquad (4.3)$$

Соотношение (4.3) упрощается в отсутствие возбуждения, когда $\delta = 0$ и, в особенности, для собственного полупроводника, когда $\lambda = 1$:

$$C_{\text{пр. зар}} = \frac{1}{2}\, qn_i\beta\mathscr{L}_D \left| \frac{e^{Y_S} - e^{-Y_S}}{\left(e^{Y_S} - e^{-Y_S} + 2\right)^{1/2}} \right|. \qquad (4.4)$$

Анализируя формулу (4.4), легко установить, что дифференциальная емкость пространственного заряда минимальна при $Y_S = 0$, т. е. при отсутствии изгиба зон на поверхности, и монотонно растет как при положительных, так и при отрицательных значениях поверхностного потенциала. При больших его абсолютных значениях, когда в числителе и знаменателе соотношения (4.4) остается практически лишь по одному слагаемому (т. е. при $|Y_S| \gtrsim 3$), этот рост пропорционален $\exp\left(\frac{1}{2}|Y_S|\right)$.

В случае примесных образцов зависимость дифференциальной емкости приповерхностного слоя от Y_S имеет, в общем, аналогичный характер. Однако поскольку минимум дифференциальной емкости близок к условию собственной поверхности, то очевидно, что положение минимума будет сдвинуто для образцов n-типа в сторону отрицательных, а для образцов p-типа — в сторону положительных значений поверхностного электростатического потенциала. Величину этого сдвига нетрудно определить теоретически, если учесть, что условию собственной поверхности соответствует величина Y_S, равная энергетическому расстоянию между уровнем Ферми

и серединой запрещенной зоны в объеме полупроводника, т. е.

$$Y_{Si} = \beta\varphi_{\mathscr{V}} = \ln\lambda. \tag{4.5}$$

Отличие величины λ от единицы, наряду со сдвигом положения минимума кривой зависимости $C_{\text{пр. зар}}$ от Y_S, приводит также к асимметрии ее ветвей. Для образцов

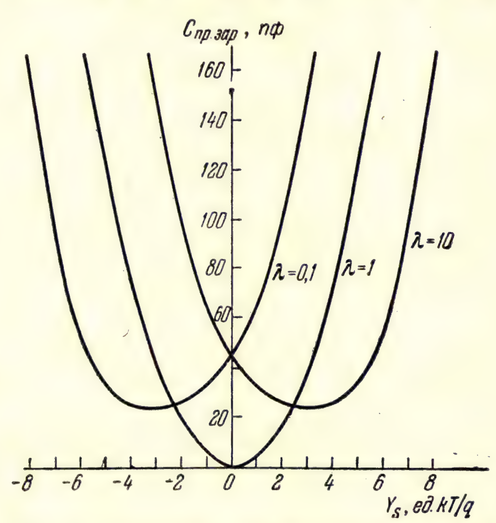


Рис. 4.1. Зависимость дифференциальной емкости слоя пространственного заряда от Y_S для собственного германия ($\lambda = 1$), n-германия ($\lambda = 0{,}1$) и p-германия ($\lambda = 10$).

p-типа левая ветвь кривой, соответствующая большим отрицательным значениям Y_S, в случае равновесия будет расти как $[\lambda \exp|Y_S|]^{1/2}$, т. е. быстрее правой, растущей как $[\lambda^{-1} \exp|Y_S|]^{1/2}$. Для образцов n-типа соотношение скоростей роста обеих ветвей будет обратным, так как в этом случае $\lambda < 1$, а $\lambda^{-1} > 1$. На рис. 4.1 приведены графики теоретических зависимостей приповерхностной дифференциальной емкости от Y_S, построенные на основании соотношения (4.4) для образца собственной проводимости и соотношения (4.3), в случае равновесия ($\delta = 0$) для типичных дырочного и электронного образцов.

Далее мы увидим, что кривые зависимости $C_{\text{пр. зар}}$ от Y_S могут быть получены и экспериментальным путем. Необходимо, однако, иметь в виду, что экспериментальные кривые имели бы форму теоретических только в случае отсутствия поверхностных уровней, на которые могут захватываться электроны и дырки. Поскольку такие уровни практически всегда присутствуют на поверхности полупроводника, изменение в заполнении их электронами будет вносить свой вклад в измеряемую на опыте дифференциальную емкость приповерхностного слоя пространственного заряда. Этот вклад может быть рассчитан теоретически, если известны концентрации и энергетические положения поверхностных уровней.

В простейшем случае дискретных поверхностных уровней с энергетическим положением, отсчитанным от середины запрещенной зоны на поверхности $\varepsilon_t = E_t - E_i$, и концентрацией N_t, захваченный на эти уровни заряд будет:

$$Q_{\text{пов}} = -\frac{qN_t}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right)}. \tag{4.6}$$

Здесь $(q\varphi_S/kT)$ — поверхностный потенциал, введенный нами в § 2 и играющий роль уровня Ферми на поверхности.

Из (2.1) — (2.3) следует очевидное соотношение:

$$\frac{q\varphi_S}{kT} = Y_S - \frac{q\varphi_v}{kT} = Y_S - \ln\lambda. \tag{4.7}$$

Тогда дифференциальная емкость, соответствующая изменению захваченного на поверхностные уровни заряда при изменении поверхностного электростатического потенциала, будет:

$$C_{\text{захв}} = \beta\left|\frac{\partial Q_{\text{пов}}}{\partial Y_S}\right| = \beta\frac{qN_t\exp\left(-\frac{q\varphi_S}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right)\right]^2}. \tag{4.8}$$

Очевидно, что дифференциальные емкости, соответствующие изменению заряда в области пространственного заряда, и заряда, захваченного на поверхностных

состояниях, складываются. В результате полная дифференциальная поверхностная емкость в случае, когда на поверхности имеется n типов поверхностных центров захвата с энергетическими положениями уровней ε_{ti} и концентрациями N_{ti}, будет:

$$C_{\text{пов}} = \frac{q^2}{kT}\left\{ n_i \mathscr{L}_D \left| \frac{\lambda^{-1} e^{Y_S} - \lambda e^{-Y_S} + (\lambda - \lambda^{-1})}{2F(Y_S, \lambda)} \right| + \sum_{i=1}^{n} \frac{N_{ti} \exp\left(\frac{\varepsilon_{ti} - q\varphi_S}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{ti} - q\varphi_S}{kT}\right)\right]^2} \right\}. \quad (4.9)$$

При непрерывном распределении уровней в запрещенной зоне на поверхности сумма в выражении (4.9) должна быть заменена интегралом.

Необходимо подчеркнуть, что все проведенное выше рассмотрение относилось к стационарным и равновесным условиям на поверхности и в приповерхностной области пространственного заряда. Это означает, что каждому мгновенному значению Y_S соответствует равновесное или, точнее — квазиравновесное распределение носителей заряда в области пространственного заряда и на поверхностных центрах захвата. Как мы увидим далее, такие условия могут быть осуществлены, если изменения поверхностного потенциала осуществляются относительно медленно, так что успевает устанавливаться равновесие носителей заряда в обеих зонах и между зонами и поверхностными центрами захвата. Если установление этого равновесия не успевает следовать за изменением Y_S, то дифференциальная поверхностная емкость будет зависеть от частоты. В частности, может начать не успевать осуществляться захват носителей заряда на часть поверхностных центров захвата. Частотная зависимость дифференциальной поверхностной емкости достаточно сложна и описывается обычно при помощи эквивалентных схем [21].

Полученное нами в § 2 решение уравнения Пуассона в приповерхностной области пространственного заряда для стационарных неравновесных условий позволяет

определить еще одну важную величину. Речь идет об изменении поверхностного электростатического потенциала в присутствии избыточных носителей заряда в полупроводнике. Поскольку эти избыточные носители заряда чаще всего вводятся за счет фотоактивного поглощения света, рассматриваемая величина известна в отечественной литературе под названием *конденсаторной* или *поверхностной фото-ЭДС* [22—24], а в зарубежной — под названием *изменения контактной разности потенциалов при освещении* [25, 26].

Сущность явления заключается в том, что условия равновесия или квазиравновесия между поверхностным зарядом и зарядом в приповерхностном слое пространственного заряда существенно зависят от концентрации носителей заряда в образце. Появление *избыточных* носителей заряда за счет освещения образца приведет к изменению этих условий, которые будут характеризоваться *квазиравновесной* величиной поверхностного электростатического потенциала, отличной от величины, характерной для истинного термодинамического равновесия системы. Из сравнения соотношений (2.20) и (2.21) следуют две возможные причины изменения Y_S при освещении.

Это, во-первых, его изменение, обусловленное присутствием избыточных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда, вследствие чего равновесная функция $F(Y_{S0}, \lambda)$ заменяется ее квазиравновесным значением $F(Y_S, \lambda, \delta)$, где δ — уровень инъекции в объеме полупроводника.

Во-вторых, присутствие избыточных носителей заряда в принципе может привести и к изменению величины поверхностного заряда $Q_{пов}$, за счет захвата части неравновесных носителей заряда на поверхностные состояния.

Первый эффект в предположении, что полный поверхностный заряд при освещении не изменяется, может быть рассчитан непосредственно. Приравнивая правые части (2.20) и (2.21), получаем:

$$\lambda\left(e^{-Y_{S0}}-1\right)+\lambda^{-1}\left(e^{Y_{S0}}-1\right)+\left(\lambda-\lambda^{-1}\right)Y_{S0}=$$
$$=(\lambda+\delta)\left(e^{-Y_S}-1\right)+\left(\lambda^{-1}+\delta\right)\left(e^{Y_s}-1\right)+\left(\lambda-\lambda^{-1}\right)Y_s. \quad (4.10)$$

Полученное трансцендентное уравнение может быть решено в явном виде относительно изменения поверхностного электростатического потенциала

$$\Delta Y_S = Y_{S0} - Y_S \tag{4.11}$$

только для $Y_S \ll 1$. При этом, разлагая экспоненциальные члены, содержащие ΔY_S, в ряды и ограничиваясь линейными относительно ΔY_S членами разложений, получаем:

$$\Delta Y_S = \delta \frac{e^{Y_{S0}} + e^{-Y_{S0}} - 2}{(\lambda^{-1} + \delta)\, e^{Y_{S0}} - (\lambda + \delta)\, e^{-Y_{S0}} + (\lambda - \lambda^{-1})} \, . \tag{4.12}$$

Из вида полученного соотношения следует, что знак величины ΔY_S совпадает со знаком равновесной величины Y_{S0}. Иначе говоря, влияние избыточных носителей заряда заключается в уменьшении поверхностного электростатического потенциала, по сравнению с его равновесной величиной. Физическую причину такого характера изменения Y_S нетрудно понять, если вспомнить, что само возникновение этого потенциала связано с необходимостью экранировки объема полупроводника от проникновения в него электрического поля, обусловленного поверхностным зарядом. Поскольку такая экранировка осуществляется за счет перераспределения подвижных носителей заряда в приповерхностном слое, то очевидно, что она будет осуществляться при меньшей абсолютной величине Y_S, когда концентрации носителей заряда возрастут за счет появления избыточных носителей заряда. Именно поэтому безразмерный уровень инъекции δ складывается с безразмерными равновесными концентрациями носителей заряда λ и λ^{-1} в правой части уравнения (4.10) и в то же время не входит в третий член функции F, описывающий вклад ионизованных доноров и акцепторов. Малые по сравнению с единицей значения поверхностной фото-ЭДС, как мы будем далее ради краткости именовать величину ΔY_S, возможны только при малых значениях уровня инъекции, особенно в случае слоев инверсии на поверхности. Это непосредственно следует и из вида соотношения (4.10).

Рассмотрим, например, образец дырочной проводимости. При больших положительных значениях поверхностного электростатического потенциала, когда всеми слагаемыми в числителе и знаменателе соотношения (4.12) можно пренебречь по сравнению с первыми, получаем:

$$\Delta Y_S \approx \frac{\delta}{\lambda^{-1}+\delta}. \tag{4.13}$$

Очевидно, что это приближенное равенство может соответствовать малой по сравнению с единицей безразмерной величине поверхностной фото-ЭДС только при условии $\lambda^{-1} \gg \delta$, тогда как в образце p-типа величина λ^{-1} сама по себе меньше единицы. В случае больших отрицательных значений V_{S0} требование малости уровня инъекции менее жестко, поскольку он должен быть мал по сравнению с величиной λ, которая больше единицы в образцах p-типа.

Из сказанного вытекает, кстати, вывод, который нам понадобится в дальнейшем, что поверхностная фото-ЭДС приближенно пропорциональна уровню инъекции при малых ее значениях в случае хорошо выраженных слоев инверсии или обогащения. В других случаях она растет с уровнем инъекции медленнее чем линейно.

Решения общего уравнения (4.10) численными или графическими методами позволяют исследовать поведение поверхностной фото-ЭДС в случае больших ее значений. На рис. 4.2 приведены зависимости поверхностной фото-ЭДС от уровня инъекции, рассчитанные для p-германия ($\lambda = 6$) при двух значениях Y_{S0}. На рис. 4.3 показаны зависимости поверхностной фото-ЭДС от Y_{S0}, рассчитанные для того же образца при двух значениях уровня инъекции.

Из приведенных кривых видно, что зависимости от уровня инъекции имеют тенденцию к насыщению. Физическая природа этой тенденции совершенно ясна. По самой своей природе эта компонента поверхностной фото-ЭДС не может стать больше величины Y_{S0}. Точнее говоря, к этой последней величине в качестве предела стремится алгебраическая сумма поверхностной фото-ЭДС и так называемой *ЭДС Дембера.* Под последней подразу-

мевается разность потенциалов, обусловленная неравномерностью генерации носителей заряда в образце и различием их коэффициентов диффузии. Эта разность потенциалов имеет один и тот же знак, вне зависимости от типа проводимости образца и условий на его поверхности, соответствующий замедлению движения более подвижных и ускорению менее подвижных носителей заряда при их диффузии от освещаемой поверхности в глубь образца.

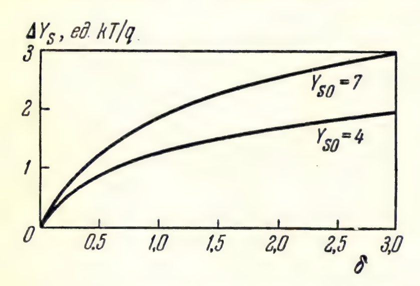


Рис. 4.2. Поверхностная фото-ЭДС в зависимости от уровня инъекции.

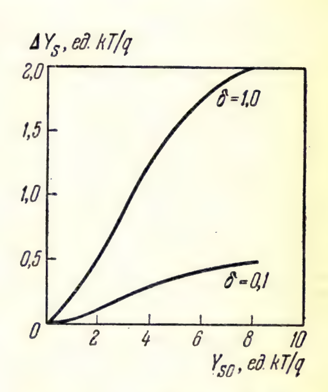


Рис. 4.3. Поверхностная фото-ЭДС в зависимости от Y_{S0}.

Если концентрации носителей заряда на освещенной и темной поверхностях образца (но вне приповерхностных областей пространственного заряда) обозначить через $p_{\text{св}}$ и $p_{\text{темн}}$, то при высоких уровнях инъекции ЭДС Дембера, выраженная в единицах kT/q, будет в случае толстых образцов ($d \gg L$):

$$Y_{\text{Демб}} = \frac{b_{\text{об}} - 1}{b_{\text{об}} + 1} \ln \frac{p_{\text{св}}}{p_{\text{темн}}}, \tag{4.14}$$

где $b_{\text{об}}$ — отношение подвижностей электронов и дырок. Очевидно, что в образцах, толщина которых мала по сравнению с длиной диффузионного смещения, ЭДС Дембера может составлять только малые доли kT/q.

Зависимость поверхностной фото-ЭДС от Y_{S0} также будет иметь насыщение, особенно отчетливо выраженное при не слишком высоких уровнях инъекции. В случае,

например, больших положительных значений Y_{s0} поверхностная фото-ЭДС насыщения будет:

$$\Delta Y_S = \ln \frac{\lambda^{-1} + \delta}{\lambda^{-1}}. \tag{4.15}$$

При высоких уровнях инъекции все три слагаемых в правой части уравнения (4.10) могут быть сравнимы по величине даже и при больших абсолютных значениях Y_{s0}, что не позволяет выразить поверхностную фото-ЭДС в аналитическом виде.

В главе II мы рассмотрим экспериментальную методику измерений стационарной поверхностной фото-ЭДС и покажем, что при определенных условиях предположение о неизменности полного поверхностного заряда при освещении образца выполняется в достаточно хорошем приближении, хотя из теоретических соображений этого и трудно было ожидать.

Для того чтобы понять сущность возникающих затруднений, нам придется хотя бы в нескольких словах коснуться вопроса о кинетике установления стационарного неравновесного состояния, которая подробно будет рассматриваться в § 7 этой главы. Ранее указывалось, что само появление поверхностной фото-ЭДС связано с перераспределением носителей заряда в приповерхностной области пространственного заряда, как равновесных, так и избыточных, появление которых вызвано освещением. Далее мы увидим, что это перераспределение осуществляется путем двух взаимосвязанных процессов — диффузии электронно-дырочных пар и их рекомбинации в объеме и на поверхности кристалла. Характеристическим временем установления квазиравновесного состояния является для тонких образцов полупроводника время рекомбинационного процесса $\tau_{\text{рек}}$, которое оказывается более длительным.

Однако изменение концентраций носителей заряда вблизи поверхности полупроводника, возникающее в ходе и результате этого перераспределения, вызывает возможность протекания и еще одного процесса — захвата носителей заряда на поверхностные состояния. При этом возможны в принципе две различные ситуации. Если характеристическое время установления квазиравновесно-

го заполнения поверхностных состояний велико — значительно больше $\tau_{\text{рек}}$, — то этот процесс можно исключить, проводя измерения поверхностной фото-ЭДС через время после включения освещения, не намного превышающее $\tau_{\text{рек}}$. Если же время установления квазиравновесного заполнения поверхностных состояний порядка или меньше $\tau_{\text{рек}}$, то процесс захвата или, как его еще часто называют, *прилипание носителей заряда на поверхности* исключить, разумеется, нельзя. В такой более общей форме, соответствующей учету изменения поверхностного заряда за счет захвата, задача о поверхностной фото-ЭДС была впервые рассмотрена В. Е. Лашкаревым [23].

Поскольку какая-либо особая специфика в самом явлении захвата на поверхности полупроводника при фотовозбуждении избыточных носителей заряда отсутствует, мы отложим рассмотрение этого явления до следующих параграфов: § 6 — в стационарных и § 7 — в нестационарных условиях. Здесь же ограничимся только общей постановкой стационарной задачи о поверхностной фото-ЭДС при изменении поверхностного заряда за счет захвата, считая его заданным.

Если полный поверхностный заряд в равновесных условиях обозначить через $Q_{\text{пов}}$, а его стационарную неравновесную величину $Q_{\text{пов}} + q\Delta n_t$, то поверхностная фото-ЭДС будет:

$$\Delta Y'_S = Y_{S0} - Y^*_S, \tag{4.16}$$

где величины Y_{S0} и Y^*_S даются уравнениями:

$$Q_{\text{пов}} = qn_i \mathscr{L}_D F(Y_{S0}, \lambda), \tag{4.17}$$

$$Q_{\text{пов}} + q\,\Delta n_t = qn_i \mathscr{L}_D F(Y^*_S, \lambda, \delta). \tag{4.18}$$

Квазиравновесный поверхностный электростатический потенциал Y^*_S отличается от равновесного не только вследствие присутствия избыточных носителей заряда, характеризуемых уровнем инъекции δ, но и вследствие изменения поверхностного заряда на величину $q\Delta n_t$. Если характеристическое время установления стационарной величины поверхностного заряда много больше рекомбинационного времени, то этот заряд можно измерить

непосредственно. Для этого необходимо произвести измерения через промежуток времени после выключения освещения, не намного превышающий $\tau_{рек}$. Тогда поверхностный заряд практически не успеет измениться, и ситуация на поверхности будет описываться уравнением:

$$Q_{пов} + q\,\Delta n_t = q n_i \mathscr{L}_D F\left(Y_S^{**}, \lambda\right). \qquad (4.19)$$

При этом поверхностная фото-ЭДС

$$\Delta Y'' = Y_{S0} - Y_S^{**} \qquad (4.20)$$

будет определяться только изменением поверхностного заряда.

Общая поверхностная фото-ЭДС $\Delta Y_S'$ является алгебраической суммой двух компонент: ранее рассмотренной величины ΔY_S и поверхностной фото-ЭДС за счет изменения поверхностного заряда $\Delta Y_S''$. Следует подчеркнуть, что, в отличие от компоненты поверхностной фото-ЭДС ΔY_S, компонента $\Delta Y_S''$ может иметь знак, обратный Y_{S0}, и появляться даже тогда, когда последний вообще равен нулю, поскольку ее возникновение обусловлено захватом на поверхности, а не влиянием неравновесных носителей заряда на строение области пространственного заряда.

В том случае, если характеристическое время процесса захвата сравнимо или меньше $\tau_{рек}$, прямое экспериментальное разделение стационарной поверхностной фото-ЭДС на две компоненты становится весьма затруднительным. При этом имеется, однако, другая возможность в случае стационарной методики исследований — теоретическая оценка одной из компонент поверхностной фото-ЭДС, основанная на экспериментальных данных, полученных другими методами. Во второй главе, при описании метода определения поверхностного электростатического потенциала с помощью измерений поверхностной фото-ЭДС, мы произведем такую оценку возможного влияния захвата избыточных носителей заряда на так называемые быстрые поверхностные состояния.

С другой стороны, разделение двух компонент поверхностной фото-ЭДС возможно путем изучения кинетики ее

установления, во всяком случае тогда, когда характеристические времена разных процессов существенно отличаются друг от друга. В дальнейшем мы вернемся к этому вопросу.

§ 5. Приповерхностные избытки носителей заряда и поверхностная проводимость

Как мы видели, в формировании приповерхностного слоя пространственного заряда важную роль играют подвижные носители заряда — электроны и дырки. Целесообразно ввести специальные интегральные величины — *приповерхностные избытки носителей заряда* Γ_n и Γ_p, представляющие собой разности количеств электронов или дырок, приходящихся на 1 *см*^{2} поверхности полупроводника, при данном значении поверхностного электростатического потенциала и его значении, равном нулю (при плоских зонах).

Таким образом, приповерхностные избытки определяются выражениями:

$$\Gamma_p(Y_S, \lambda, \delta) = \int_0^\infty (p - p^*)\,dx = \int_{Y_S}^0 \frac{(p-p^*)\,dY}{dY/dx} = \\ = \frac{1}{2} n_i (\lambda + \delta) \mathscr{L}_D \int_{Y_S}^0 \frac{(e^{-Y} - 1)}{F(Y, \lambda, \delta)}\,dY, \quad (5.1)$$

$$\Gamma_n(Y_S, \lambda, \delta) = \int_0^\infty (n - n^*)\,dx = \int_{Y_S}^0 \frac{(n-n^*)\,dY}{dY/dx} = \\ = \frac{1}{2} n_i (\lambda^{-1} + \delta) \mathscr{L}_D \int_{Y_S}^0 \frac{(e^{Y} - 1)}{F(Y, \lambda, \delta)}\,dY, \quad (5.2)$$

где p^* и n^* — полные стационарные объемные концентрации носителей заряда в полупроводнике, которые, в предположении равенства уровней инъекции для дырок и

электронов и постоянства их по всему образцу, выражаются следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} p^* &= p_0 + \Delta p = n_i \exp\left[\beta\left(\varphi_p - \psi_0\right)\right] = n_i\left(\lambda + \delta\right), \\ n^* &= n_0 + \Delta n = n_i \exp\left[\beta\left(\psi_0 - \varphi_n\right)\right] = n_i\left(\lambda^{-1} + \delta\right). \end{aligned}\right\} \quad (5.3)$$

Интегралы, входящие в выражения (5.1) и (5.2), в общем виде не берутся, однако их приближенные значения при больших абсолютных значениях поверхностного электростатического потенциала, когда функции F сводятся только к одному слагаемому, легко могут быть получены.

При большом отрицательном значении поверхностного электростатического потенциала:

$$\Gamma_p\left(Y_S, \lambda, \delta\right) \approx n_i \mathscr{L}_D \left(\lambda + \delta\right)^{1/2} e^{Y_S/2} = n_i \mathscr{L}_0 e^{\frac{1}{2}\beta\left(\varphi_p - \psi_S\right)}. \quad (5.4)$$

При большом положительном значении поверхностного электростатического потенциала:

$$\Gamma_n\left(Y_S, \lambda, \delta\right) \approx n_i \mathscr{L}_D \left(\lambda^{-1} + \delta\right)^{1/2} e^{Y_S/2} = n_i \mathscr{L}_D e^{\frac{1}{2}\beta\left(\psi_S - \varphi_n\right)}. \quad (5.5)$$

Разность избытков дырок и электронов представляет собой полный заряд в слое пространственного заряда, выражение для которого было получено нами ранее:

$$q\left[\Gamma_p\left(Y_S, \lambda, \delta\right) - \Gamma_n\left(Y_S, \lambda, \delta\right)\right] = q n_i \mathscr{L}_D F\left(Y_S, \lambda, \delta\right). \quad (5.6)$$

Избытки дырок и электронов могут двигаться вдоль поверхности образца при воздействии на них продольного электрического поля, так что их существование должно проявляться в изменении проводимости образца.

Обусловленная избытками дырок или электронов проводимость получила название *поверхностной проводимости*, которую, таким образом, можно определить как разность полных проводимостей образца при данном значении поверхностного электростатического потенциала и его значении, равном нулю. При таком определении размерность поверхностной проводимости будет просто [*ом*$^{-1}$] ([*мо*]). *Удельная поверхностная проводимость* будет иметь ту же размерность, и для того чтобы их различать, обычно используется условное обозначение

[*мо*/□], указывающее, что данная величина относится к единице площади поверхности, длина и ширина которой равны между собой.

В соответствии с определением, удельная поверхностная проводимость может быть выражена как сумма поверхностных избытков дырок и электронов, помноженных на соответствующие подвижности и величину элементарного заряда:

$$G_S = q\left[\mu_{n_S}\Gamma_n(Y_S,\ \lambda,\ \delta) + \mu_{p_S}\Gamma_p(Y_S,\ \lambda,\ \delta)\right], \qquad (5.7)$$

где μ_{n_S} и μ_{p_S} — подвижности электронов и дырок в слое пространственного заряда, которые могут быть отличны от объемных и поэтому помечены индексом S.

Учитывая соотношения (5.1) и (5.2), получаем:

$$G_S(Y_S,\ \lambda,\ \delta) = \frac{1}{2}qn_i\mu_{p_S}\mathscr{L}_D\int\limits_{Y_S}^{0}\frac{(\lambda+\delta)(e^{-Y}-1)+b_S(\lambda^{-1}+\delta)(e^{Y}-1)}{F(Y,\ \lambda,\ \delta)}\,dY, \qquad (5.8)$$

где $b_S = \mu_{n_S}/\mu_{p_S}$ — отношение подвижностей электронов и дырок в приповерхностном слое.

Наконец, в случае термодинамического равновесия ($\delta = 0$) поверхностная проводимость будет иметь вид:

$$G_S(Y_S,\ \lambda) = \frac{1}{2}qn_i\mu_{p_S}\mathscr{L}_D\int\limits_{Y_S}^{0}\frac{\lambda(e^{-Y}-1)+b_S\lambda^{-1}(e^{Y}-1)}{F(Y,\ \lambda)}\,dY. \qquad (5.9)$$

Интегралы, входящие в соотношения (5.8) и (5.9), аналитически не берутся и должны быть рассчитаны численно. Однако и до проведения таких расчетов нетрудно составить общее качественное представление зависимости поверхностной проводимости G_S от поверхностного электростатического потенциала Y_S. Будем рассматривать для определенности полупроводник с электронной проводимостью и начнем с больших положительных значений Y_S, когда в приповерхностном слое обогащения имеется большой избыток электронов, определяемый приближенным выражением (5.5). Очевидно, что

этот избыток электронов и будет определять поверхностную проводимость, которая будет экспоненциально зависеть от показателя, равного половине величины Y_S. При уменьшении последнего сначала должно наблюдаться уменьшение поверхностной проводимости G_S по этому закону. В области малых положительных значений Y_S уменьшение G_S замедляется, так как в заряде слоя пространственного заряда все бо́льшую роль начинает играть заряд ионизованных доноров.

Если электронный тип проводимости образца выражен достаточно резко, то поверхностная проводимость в основном имеет электронный характер даже и при перемене знака поверхностного электростатического потенциала на отрицательный, т. е. при образовании вблизи поверхности слоя обеднения. Однако при этом величина поверхностной проводимости G_S будет отрицательной, так как полная проводимость образца со слоями обеднения вблизи поверхности, разумеется, меньше проводимости образца с плоскими зонами. При некотором отрицательном значении Y_S уменьшение G_S за счет уменьшения концентрации электронов в приповерхностном слое будет скомпенсировано возрастанием ее за счет увеличивающейся концентрации дырок. Этому значению Y_S, при котором вблизи поверхности образуется довольно тонкий инверсионной слой, соответствует минимум поверхностной проводимости.

При дальнейшем росте отрицательных значений поверхностного электростатического потенциала инверсионный слой растет, а вместе с ним поверхностная проводимость и проводимость образца в целом. Когда последняя становится равной проводимости образца с плоскими зонами, поверхностная проводимость снова переходит через нуль и далее опять становится положительной, но уже имеет дырочную природу.

Наконец, при больших отрицательных значениях Y_S избыток дырок в приповерхностном слое, а вместе с ним и поверхностная проводимость растут экспоненциально с поверхностным электростатическим потенциалом в соответствии с приближенным соотношением (5.4).

В общем подобным же образом изменяется поверхностная проводимость у собственного образца и образ-

цов дырочной проводимости. Разница заключается лишь в том, что минимум проводимости собственного образца только из-за различия в подвижностях дырок и электронов находится при малом отрицательном значении Y_S, а минимумы проводимости у дырочных образцов при тем бо́льших положительных его значениях, чем бо́льше значение параметра λ.

Нетрудно убедиться, что значение поверхностного электростатического потенциала, соответствующее минимуму поверхностной проводимости, определяется условием:

$$(Y_S)_{G_{S_{\min}}} = \ln \frac{\lambda^2}{b_S}. \tag{5.10}$$

При выполнении этого условия концентрация неосновных носителей заряда на поверхности полупроводника равна (с поправкой на отношение подвижностей) концентрации основных носителей заряда в объеме. Так, например, для образца дырочной проводимости условие (5.10) дает:

$$n_{S0} = n_0 e^{Y_S} = \frac{1}{b_S} p_0. \tag{5.11}$$

На рис. 5.1 показаны теоретические кривые зависимости поверхностной проводимости от поверхностного электростатического потенциала, построенные путем численного интегрирования соотношения (5.9) для случая германия. Сплошные кривые соответствуют объемным значениям подвижности носителей заряда, пунктирные — случаю полной диффузности поверхностного рассеяния носителей заряда. Параметром кривых является значение величины λ, которое, по определению, больше единицы для образцов дырочной и меньше единицы — для образцов электронной проводимости. Как видно, рассчитанные кривые, по своему характеру полностью соответствуют результатам нашего качественного анализа.

Данные рис. 5.1 дают возможность составить некоторое представление о характере температурной зависимости поверхностной проводимости. Кривые, соответствующие значениям λ, равным 0,14 и $4{,}5 \cdot 10^{-5}$, относятся к одному и тому же образцу электронной проводимости с концентрацией доноров $2 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-3}$. Кривые со значе-

ниями λ, равными 7,4 и $2{,}2\cdot10^4$, соответствуют образцам дырочной проводимости с такой же концентрацией акцепторов. Видно, что возрастание величины λ или λ^{-1},

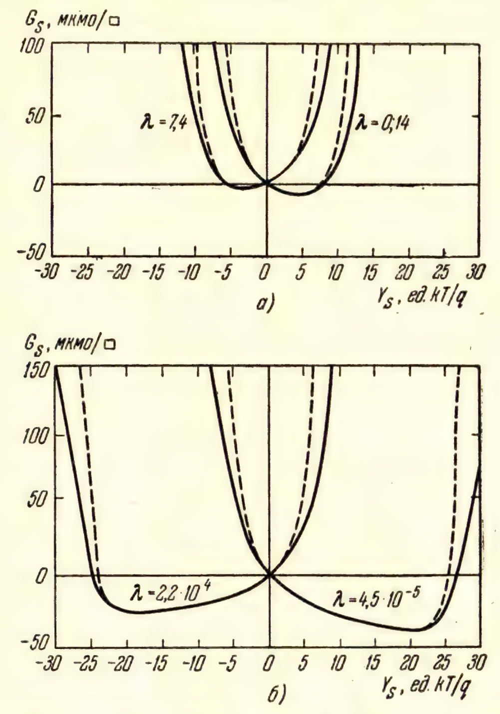


Рис. 5.1. Зависимость поверхностной проводимости от поверхностного электростатического потенциала для образцов n-типа и p-типа при двух разных температурах. *а*) $T = 300$ °K; *б*) $T = 200$ °K.

обусловленное в данном случае понижением температуры ($\lambda = p_0/n_i = n_i/n_0$), приводит к смещению минимума поверхностной проводимости в сторону бóльших значений поверхностного электростатического потенциала и общему расширению кривых.

Тот же общий результат, разумеется, дает и изменение величины λ за счет возрастания концентрации ионизованных примесей. На рис. 5.2 приведено семейство теоретических кривых для серии образцов германия электронной проводимости с различными значениями пара-

метра λ при 300° К. Отметим, во избежание недоразумений, что величина λ все же не определяет однозначно кривую поверхностной проводимости, поскольку последняя зависит и от величин подвижности носителей заряда, зависящих от температуры.

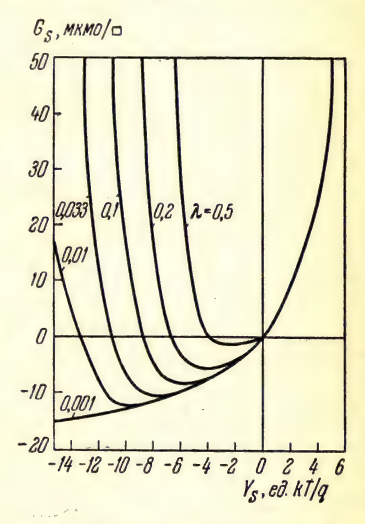


Рис. 5.2. Зависимость поверхностной проводимости от Y_S для серии образцов n-германия при $T = 300$ °К.

Для практического использования гораздо удобнее кривые зависимости поверхностной проводимости от заряда в слое пространственного заряда. Построение таких кривых не представляет особых трудностей, поскольку величина и знак заряда в случае пространственного заряда однозначно связаны с поверхностным электростатическим потенциалом соотношением (2.21) или (5.6). Две подобные кривые для образцов n-германия приведены на рис. 5.3. Кривые, разумеется, тоже имеют минимумы, однако, несколько отличаются по форме от кривых рис. 5.2 вследствие нелинейности связи между $Q_{\text{пр. зар}}$ и Y_S. В частности, при больших избытках электронов или дырок в приповерхностном слое связь между поверхностной проводимостью G_S и зарядом в слое пространственного заряда $Q_{\text{пр. зар}}$ становится линейной, поскольку и G_S и $Q_{\text{пр. зар}}$ определяются величиной избытка электронов или дырок. Соответственно, наклоны ветвей кривых поверхностной проводимости при больших ее значениях равны подвижности электронов для одной и подвижности дырок для другой ветви. При расчете кривых рис. 5.3, так же как и рис. 5.2, значения подвижностей электронов и дырок в приповерхностном слое были взяты равными объемным.

В действительности, как было отмечено в самом начале этого параграфа, подвижности носителей заряда в

приповерхностном слое могут отличаться от соответствующих значений в объеме полупроводника. Причиной этого является то обстоятельство, что сама поверхность полупроводника представляет собой дополнительный источник рассеяния носителей заряда.

Первая попытка теоретического расчета влияния поверхностного рассеяния была выполнена Дж. Шриффером [27] при предположениях о полностью диффузном его

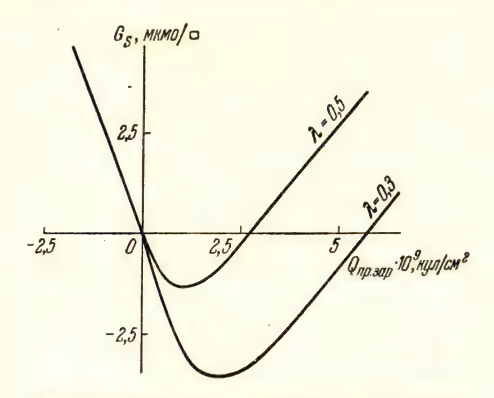


Рис. 5.3. Зависимость поверхностной проводимости от заряда в слое пространственного заряда для двух образцов n-германия при $T = 300$ °К.

характере, постоянстве времени релаксации и сферичности изоэнергетических поверхностей. Метод расчета был основан на рассмотрении избыточного тока в образце, обусловленного наличием приповерхностных избытков носителей заряда. Результат расчета был получен в виде достаточно сложного двойного интеграла, который не берется аналитически и должен рассчитываться численно. Полученные при этом исправленные значения поверхностной проводимости показаны на рис. 5.1 пунктирными линиями. Как следует из сопоставления кривых, влияние поверхностного рассеяния отчетливо видно, особенно при больших абсолютных значениях Y_S, однако не приводит к сколько-нибудь принципиальным изменениям вида зависимостей G_S от Y_S. Соответственно, принципиальных изменений не будет и в зависимости от

приповерхностного пространственного заряда (рис. 5.3) Далее мы увидим, что один из важнейших методов исследования энергетического спектра поверхностных состояний основан на сравнении теоретически рассчитанных и экспериментально полученных кривых поверхностной проводимости. Очевидно, что точность и определенность получаемой при этом информации существенно зависят от надежности данных о подвижности носителей заряда в приповерхностной области, используемых при расчете теоретических кривых. В то же время в расчете Дж. Шриффера, а также и в последующих аналогичных работах, из которых наиболее полной и последовательной является работа [28], использовался ряд упрощающих предположений, обоснованность которых может быть подтверждена только прямым сравнением с экспериментом. Причина такого положения дел заключается в сложности и недостаточной разработанности теории поверхностного рассеяния, что еще усугубляется неполнотой имеющихся сведений о характере определяющих его физических процессов.

Ввиду специфичности этой проблемы мы ограничимся в этом разделе книги лишь указанием на ее важность и вновь вернемся к ней в главе IV, где она будет изложена со всей возможной в настоящее время полнотой.

Необходимо еще раз подчеркнуть в заключение, что выражение (5.9) для поверхностной проводимости соответствует равновесным или квазиравновесным условиям, когда изменения концентраций носителей заряда в обеих зонах успевают следовать за изменениями поверхностного электростатического потенциала. Соотношение (5.8) соответствует неравновесным, но стационарным условиям, когда концентрации носителей заряда в зонах также однозначно определяются значением поверхностного электростатического потенциала Y_s и уровня инъекции в объеме полупроводника δ. При этом сами значения уровня инъекции предполагаются не зависящими от Y_s. Как будет видно далее, последнее условие весьма непросто осуществить практически. Во всяком случае, оно отнюдь не соответствует постоянству скорости генерации избыточных носителей заряда, вне зависимости от значений поверхностного электростатического потенциала.

§ 6. Поверхностный захват и рекомбинация в стационарных условиях

а) Предварительные замечания. Прежде всего, очевидно, необходимо определить основные понятия и соответствующие им термины. Последнее особенно важно потому, что единая терминология в описании рекомбинационных процессов не вполне устоялась и, зачастую, одни и те же термины используются разными авторами для обозначения принципиально различных явлений.

Первичным актом в процессах рекомбинации и захвата посредством дефектов является *элементарный акт захвата.* Он заключается во взаимодействии электрона зоны проводимости или дырки валентной зоны с дефектом структуры, в результате которого электрон (или дырка) покидает свою зону и оказывается связанным на этом дефекте. При феноменологическом описании нет необходимости в обязательном рассмотрении самого механизма акта захвата. Явление может быть полностью описано путем введения феноменологической константы, именуемой *эффективным сечением захвата.* Произведение из эффективного сечения захвата электрона σ_n на среднюю тепловую скорость электрона дает *вероятность захвата электрона* в единицу времени пустым дефектом α_n. Точно так же произведение из эффективного сечения захвата дырки σ_p на среднюю тепловую скорость дырки дает *вероятность захвата дырки* в единицу времени дефектом, занятым электроном α_p. Явлением, обратным акту захвата, является акт *теплового выброса электрона* (или дырки) из дефекта в свою зону.

Под «процессом захвата», «процессом прилипания» или просто «захватом» подразумевается процесс установления *равновесного или квазиравновесного заполнения* дефектов структуры электронами или дырками Сами эти дефекты именуются в этом случае *центрами захвата*, а отличительной чертой такого процесса является взаимодействие центров с носителями заряда *только одной из зон.* Для описания процесса захвата центрами данного типа, как мы увидим далее, достаточ-

но знать только три параметра центров: их концентрацию N_t, энергетическое положение соответствующих им уровней в запрещенной зоне E_t и сечение захвата носителей заряда, с которыми взаимодействуют центры, т. е. σ_n для электронов зоны проводимости или σ_p для дырок валентной зоны. В соответствии со сказанным можно говорить о *центрах захвата электронов* и *центрах захвата дырок* (рис. 6.1).

Принципиальной особенностью процесса рекомбинации посредством дефектов является взаимодействие

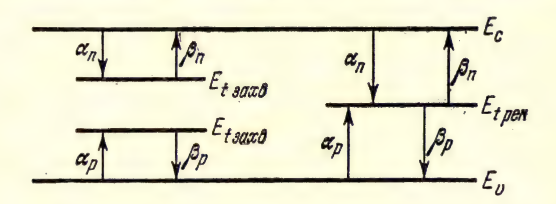


Рис. 6.1. Основные процессы, связанные с захватом и рекомбинацией посредством дефектов.

одного и того же дефекта с носителями заряда обеих зон — проводимости и валентной. Соответственно, акт рекомбинации складывается из двух последовательно протекающих актов захвата: захвата электрона из зоны проводимости и захвата дырки из валентной зоны. Последовательность актов захвата зависит от исходного состояния центра рекомбинации, т. е. от того, занят ли он электроном или свободен. В простейшем случае рекомбинационный центр может находиться в одном из двух состояний: нейтральном или однократно заряженном. При этом его зарядовое состояние изменяется в ходе акта рекомбинации по одной из следующих четырех схем: 1) $0, -q, 0$; 2) $-q, 0, -q$; 3) $0, +q, 0$; 4) $+q, 0, +q$, возвращаясь к исходному при завершении акта рекомбинации.

Рекомбинационный процесс посредством таких простых центров описывается четырьмя их параметрами: концентрацией рекомбинационных центров N_t, энергетическим положением соответствующего им уровня в запрещенной зоне $\varepsilon_t = E_t - E_i$ и двумя сечениями

захвата для электронов зоны проводимости σ_n и дырок валентной зоны σ_p.

Известны некоторые примеси (золото, медь, никель, железо), дающие объемные рекомбинационные центры в германии и кремнии, которые могут находиться в нескольких зарядовых состояниях, например, быть положительно заряженными, нейтральными, однократно и двукратно отрицательно заряженными. Таким примесям соответствует целая система энергетических уровней в запрещенной зоне энергий кристалла, все или часть которых могут быть рекомбинационными. Разные уровни таких центров могут в принципе одновременно, хотя и не независимо, принимать участие в процессе рекомбинации. В этом случае акт рекомбинации посредством данного уровня также может считаться завершенным только тогда, когда состояние заполнения его электроном вернулось к исходному.

Наряду с рекомбинацией посредством локализованных дефектов, в полупроводниках всегда имеет место, а в ряде случаев и играет определяющую роль, прямая рекомбинация зона — зона. Параметры, описывающие рекомбинацию этого типа, различны для разных ее механизмов, но, в отличие от рекомбинации посредством дефектов, связаны с основными характеристиками кристалла полупроводника. Мы не будем останавливаться на рассмотрении этого случая рекомбинации, так как его участие в поверхностных явлениях до сих пор не доказано.

В условиях термодинамического равновесия *тепловая генерация носителей заряда уравновешивается их рекомбинацией, а тепловые выбросы — захватами.* В результате в зонах устанавливаются равновесные концентрации электронов n_0 и дырок p_0, а уровни захвата и рекомбинации имеют равновесную степень заполнения. Как известно, и равновесные концентрации в зонах, и степень заполнения локальных уровней могут быть охарактеризованы одной величиной — *положением равновесного уровня Ферми.* Это же утверждение можно сформулировать и иначе: *положение равновесного уровня Ферми в энергетической зоне кристалла определяется всей совокупностью энергетических уровней, как входя-*

щих в зоны, так и локальных. Поверхностные уровни при этом действуют вполне аналогично объемным.

Очевидно, что поверхностные уровни как рекомбинационные, так и уровни захвата при определенных условиях будут играть значительную роль и в *неравновесных* процессах, протекающих в полупроводнике. Если полупроводник в течение длительного времени подвергается воздействию какого-либо ионизующего фактора, то *дополнительная* генерация носителей заряда будет уравновешиваться и *дополнительной* рекомбинацией, в которой определенную роль будут играть поверхностные центры рекомбинации. Квазиравновесие тогда установится при повышенных значениях концентраций носителей заряда в зонах, характеризуемых квазиуровнями Ферми, а также изменится и заполнение центров захвата и рекомбинации, как объемных, так и поверхностных.

Наконец, поверхностные центры рекомбинации и захвата, наряду с объемными, будут определять и релаксационные процессы при установлении квазиравновесия вследствие включения ионизующего фактора или возвращения к равновесному состоянию при его выключении.

Самая грубая оценка роли поверхностных центров рекомбинации и захвата во всех этих процессах может быть получена путем сопоставления суммарных количеств объемных и поверхностных центров в образце.

Так, например, при концентрации объемных центров рекомбинации порядка 10^{12} *см*$^{-3}$ и поверхностных — порядка 10^{10} *см*$^{-2}$ следует ожидать, что роль тех и других будет сравнима при толщинах образца порядка десятых долей миллиметра. Однако такая оценка, конечно, является весьма приблизительной, хотя бы уже потому, что при данных значениях параметров поверхностных центров рекомбинации и захвата их эффективность существенно зависит от изменяющихся условий на поверхности полупроводника.

На первый взгляд может показаться, что поверхностные центры работают в особых условиях вследствие специфичности их локализации. Действительно, в теории объемной рекомбинации диффузия неравновесных

носителей заряда к центрам рекомбинации обычно не рассматривается в качестве фактора, ограничивающего скорость рекомбинации, во всяком случае, при равномерной генерации избыточных носителей заряда. При поверхностной рекомбинации возможны случаи, когда практически реализующееся количество актов рекомбинации посредством поверхностных центров определяется не их способностью осуществлять эти акты, а скоростью биполярной диффузии пар неравновесных носителей заряда из объема полупроводника к его поверхности.

Более внимательное исследование вопроса показывает, однако, что это различие не является столь уж принципиальным. Биполярная диффузия избыточных носителей заряда играет большую роль и в случае объемной рекомбинации, при неравномерной генерации избыточных носителей заряда в полупроводнике. С другой стороны, она может не иметь сколько-нибудь существенного значения в случае преобладания поверхностной рекомбинации, при генерации избыточных носителей заряда на той же поверхности полупроводника. Таким образом, роль биполярной диффузии определяется не столько характером самого процесса рекомбинации, поверхностного или объемного, сколько соотношением между пространственной локализацией актов генерации и рекомбинации.

В заключение этого раздела остановимся на одном вопросе, весьма специфичном для поверхности полупроводника, находящегося в стационарных неравновесных условиях. При решении целого ряда задач возникает необходимость в разделении концентраций носителей заряда на равновесную и неравновесную части. Когда подобная операция производится с объемными концентрациями, равновесные части концентраций носителей заряда, разумеется, принимаются равными тем, которые были в полупроводнике в отсутствие дополнительной генерации, т. е. величинами, которые мы повсюду в книге обозначаем n_0 и p_0. При этом их термодинамическое равновесие определяется условием $n_0 p_0 = n_i^2$.

В случае поверхностных концентраций дело обстоит несколько сложнее. Полные поверхностные концентрации могут быть, конечно, разложены на равновесные и

неравновесные части формально вполне аналогичным способом:

$$n_S = n_{S0} + \Delta n_S, \quad p_S = p_{S0} + \Delta p_S, \tag{6.1}$$

так, чтобы было $n_{S0} p_{S0} = n_i^2$, т. е. соблюдалось условие термодинамического равновесия. Однако эти концентрации могут не быть равными соответствующим поверхностным концентрациям в термодинамически равновесных условиях, т. е. до включения дополнительной генерации. Причина этих различий заключается в том, что само наличие неравновесных носителей заряда в полупроводнике приводит к изменению поверхностного электростатического потенциала. Это изменение, уже рассматривавшееся нами в § 4 для случая фотовозбуждения, может происходить в силу двух физически различных явлений. Во-первых, вследствие присутствия неравновесных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда и, во-вторых, вследствие захвата неравновесных носителей заряда на поверхностные уровни, и следовательно, изменения поверхностного заряда.

Явление неравновесного поверхностного захвата мы подробно будем рассматривать в следующем разделе этого параграфа. Однако в ряде случаев этим явлением можно пренебречь и считать, что поверхностный заряд остается неизменным и при появлении избыточных носителей заряда в образце. При этом поверхностный электростатический потенциал в присутствии избыточных носителей заряда будет уменьшаться по сравнению со своим равновесным значением:

$$Y_S = Y_{S0} - \Delta Y_S. \tag{6.2}$$

В случае малых уровней инъекции δ, изменение поверхностного электростатического потенциала было получено в § 4 в аналитическом виде (4.12):

$$\Delta Y_S = \delta \frac{e^{Y_{S0}} + e^{-Y_{S0}} - 2}{(\lambda^{-1} + \delta) e^{Y_{S0}} - (\lambda + \delta) e^{-Y_{S0}} + (\lambda - \lambda^{-1})}. \tag{6.3}$$

Если неравновесным захватом избыточных носителей заряда на поверхностные состояния пренебречь нельзя, то дело оказывается значительно сложнее. При этом в принципе возможно как уменьшение, так и возрастание

Y_S по сравнению с Y_{S0} и даже различие их знаков. Для расчета неравновесной величины поверхностного электростатического потенциала Y_S необходимо знать параметры поверхностных центров захвата, которые обычно заранее неизвестны. Однако, в ряде случаев значение Y_S может быть определено экспериментальным путем.

В силу сказанного, разложение полных поверхностных концентраций носителей заряда на равновесную и неравновесную части может быть проведено двумя различными способами.

Можно определить равновесные поверхностные концентрации при помощи соотношений, непосредственно вытекающих из (2.1), подставляя в них то значение поверхностного электростатического потенциала, которое фактически имеет место, т. е. стационарное неравновесное значение Y_S:

$$n_{S0} = n_0 e^{Y_S}, \quad p_{S0} = p_0 e^{-Y_S}. \tag{6.4}$$

Такое определение особенно удобно при наличии поверхностного захвата, так как стационарное значение Y_S может быть использовано для определения параметров поверхностных центров захвата, если их заполнение изменяется.

Вторая возможность заключается в таком определении равновесных поверхностных концентраций, чтобы они были равны поверхностным концентрациям в отсутствие дополнительной генерации:

$$n'_{S0} = n_0 e^{Y_{S0}}, \quad p'_{S0} = p_0 e^{-Y_{S0}}. \tag{6.5}$$

В отсутствии неравновесного поверхностного захвата и при малых уровнях инъекции соотношение (6.3) позволяет связать эти величины:

$$\left.\begin{aligned} n_{S0} &= n_0 e^{Y_{S0}} (1 - \Delta Y_S) = \\ &= n'_{S0}\left[1 - \delta\,\frac{e^{Y_{S0}} + e^{-Y_{S0}} - 2}{\lambda^{-1} e^{Y_{S0}} - \lambda e^{-Y_{S0}} + (\lambda - \lambda^{-1})}\right], \\ p_{S0} &= p_0 e^{-Y_{S0}} (1 - \Delta Y_S) = \\ &= p'_{S0}\left[1 + \delta\,\frac{e^{Y_{S0}} + e^{-Y_{S0}} - 2}{\lambda^{-1} e^{Y_{S0}} - \lambda e^{-Y_{S0}} + (\lambda - \lambda^{-1})}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{6.6}$$

Различия в определении равновесных поверхностных концентраций приведут, разумеется, и к разным значениям избыточных концентраций поверхностных носителей заряда Δn_s и Δp_s. Мы в дальнейшем всюду будем пользоваться определением равновесной части поверхностных концентраций носителей заряда посредством соотношений (6.4), т. е. через действующее в данных условиях стационарное неравновесное значение поверхностного электростатического потенциала.

б) Захват носителей заряда на уровни поверхностных центров. В соответствии с тем, что говорилось ранее, следует различать три существенно разных ситуации при захвате носителей заряда на поверхностные уровни. Прежде всего, может идти речь о *равновесном захвате*, т. е. о заполнении неких центров электронами в равновесных условиях. Специфика поверхностных электронных процессов позволяет при этом отличать случай истинного термодинамического равновесия во всей системе в целом от второго случая — *квазиравновесного*. Под последним мы будем подразумевать такую ситуацию, когда носители заряда в обеих зонах находятся в равновесии, а заполнение поверхностных уровней захвата или их части *не находится* в равновесии с концентрациями носителей заряда в соответствующей зоне. Наконец, третьим случаем является стационарный *неравновесный захват*, т. е. заполнение локальных уровней захвата при наличии избыточных носителей заряда в зонах, обусловленных стационарным действием какой-либо внешней генерации (при освещении фотоактивным светом, облучении частицами, инъекции через p — n-переход и т. п.).

По сути дела, легирование полупроводника путем введения в него донорных и акцепторных примесей представляет собой не что иное, как изменение его объемных свойств за счет *равновесного* захвата. Действительно, вводя в образец собственной проводимости некоторое количество донорных или акцепторных центров, мы обеспечиваем возможность изменения равновесных концентраций носителей заряда в зонах путем захвата носителей заряда из них на уровни центров или теплового выброса из уровней центров в зоны. В ходе установления

равновесного состояния центры каждого типа взаимодействуют со «своими» зонами (обычно доноры — с зоной проводимости, а акцепторы — с валентной зоной) вплоть до установления динамического равновесия между актами захвата из соответствующей зоны на уровень центра и актами теплового выброса из уровня в зону. Кроме того, устанавливается равновесие между носителями заряда в зонах, т. е. между электронами зоны проводимости и дырками валентной зоны. Процесс установления этого равновесия заключается в выравнивании количеств актов тепловой генерации пар электрон — дырка и актов рекомбинации этих пар в единицу времени в единице объема полупроводника.

Равновесное состояние характеризуется одновременным удовлетворением двух требований: электрической нейтральности, которое записывается в виде равенства:

$$N_D - N_A = n_0 - p_0, \tag{6.7}$$

где N_D и N_A — концентрации ионизованных доноров и акцепторов; и равновесия между концентрациями носителей заряда в зонах:

$$n_0 p_0 = n_i^2. \tag{6.8}$$

Поскольку величины n_i^2, N_D и N_A считаются известными, этих двух уравнений достаточно для определения двух неизвестных n_0 и p_0. Строго говоря, уравнение (6.8) только констатирует факт наличия термодинамического равновесия между носителями заряда в обеих зонах. Задача может быть полностью решена при помощи уравнения (6.7), если все входящие в него величины выразить через равновесное положение уровня Ферми, являющееся в этом случае единственным неизвестным.

Положение в известной мере аналогично и для поверхностных центров захвата, с теми только различиями, что рассмотрение относится к области пространственного заряда и концентрации носителей заряда в ней не постоянны, а зависят от координаты по установленным ранее законам.

Действительно, как это следовало из примеров, приведенных в § 3, поверхностные центры, отдающие свои

электроны в зону проводимости и приобретающие при этом положительный заряд, действуют аналогично донорам, вызывая увеличение электронной проводимости в приповерхностном слое полупроводника. Поверхностные центры, приобретающие отрицательный заряд за счет захвата электронов из валентной зоны, аналогичны акцепторам, поскольку они приводят к увеличению дырочной проводимости в приповерхностном слое. При достаточно больших концентрациях таких поверхностных доноров или акцепторов их влияние, как мы видели, может быть настолько велико, что проводимость приповерхностного слоя может отличаться не только по величине, но и по типу от проводимости объема полупроводника — вблизи поверхности возникнут инверсионные слои.

Процесс установления равновесного состояния, так же как и в случае объемных центров, включает в себя взаимодействие поверхностных центров со «своими» зонами и взаимодействие носителей заряда в обеих зонах посредством генерации и рекомбинации пар электрон — дырка. Точно так же само равновесное состояние должно одновременно удовлетворять двум требованиям: электрической нейтральности системы и термодинамического равновесия между концентрациями носителей заряда в зонах. Однако вследствие неоднородности системы, обусловленной наличием электрического поля в приповерхностной области пространственного заряда, оба эти требования получают специфическую форму.

Условие электрической нейтральности для поверхности и приповерхностной области полупроводника приобретает интегральный характер и записывается в виде равенства суммарного поверхностного заряда взятому с обратным знаком заряду в приповерхностной области пространственного заряда:

$$Q_{\text{пов}} = Q_{DS} - Q_{AS} = qn_i\mathscr{L}_D F(Y_{S0}, \lambda), \tag{6.9}$$

где Q_{DS} и Q_{AS} — заряды ионизованных поверхностных доноров и акцепторов.

С другой стороны, требование термодинамического равновесия между концентрациями носителей заряда

в зонах учитывает зависимость концентраций носителей заряда внутри области пространственного заряда от электростатического потенциала:

$$n_0(Y)\,p_0(Y) = n_i^2. \tag{6.10}$$

Частным случаем условия (6.10) является соотношение для поверхностных концентраций носителей заряда:

$$n_{S0}\,p_{S0} = n_i^2. \tag{6.11}$$

Наконец, точно так же, как и в случае объема, условие (6.10) является дополнительным и одного соотношения (6.9) достаточно для определения единственного неизвестного задачи — равновесного поверхностного электростатического потенциала, если левая часть уравнения выражена через поверхностный электростатический потенциал, а параметры поверхностных центров известны.

В § 2 мы ввели понятие поверхностого потенциала, определяющего положение уровня Ферми на поверхности полупроводника, а в § 4 получили выражение для поверхностного заряда, обусловленного заполнением поверхностных акцепторных центров электронами (см. (4.6)):

$$Q_{AS} = -qN_{tA}f_S = -\frac{qN_{tA}}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_{tA}-q\varphi_S}{kT}\right)}. \tag{6.12}$$

Для донорных центров, которые приобретают положительный заряд, когда они не заполнены электронами, величина положительного поверхностного заряда дается соотношением:

$$Q_{DS} = qN_{tD}(1-f_S) = \frac{qN_{tD}\exp\left(\frac{\varepsilon_{tD}-q\varphi_S}{kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_{tD}-q\varphi_S}{kT}\right)}. \tag{6.13}$$

Если на поверхности имеется «m» сортов донорных и «l» сортов акцепторных центров с дискретными значениями соответствующих им энергетических уровней,

то суммарный равновесный поверхностный заряд

$$Q_{\text{пов}} = q\left\{\sum_m \frac{N_{tm}\exp\left(\frac{\varepsilon_{tm} - q\varphi_S}{kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_{tm} - q\varphi_S}{kT}\right)} - \sum_l \frac{N_{tl}}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_{tl} - q\varphi_S}{kT}\right)}\right\}. \tag{6.14}$$

До сих пор мы рассматривали захват носителей заряда на поверхностные центры, соответствующий равновесному значению поверхностного потенциала. В неравновесных условиях изменение концентраций носителей заряда в зонах приведет, разумеется, и к изменению количества захваченных на поверхности носителей заряда. Заполнение поверхностных уровней захвата в неравновесных, но стационарных условиях может быть подсчитано из условия равенства скоростей захвата и обратного теплового выброса носителей заряда в *свою* зону. Для случая, например, захвата электронов из зоны проводимости это условие имеет следующий вид:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \alpha_n N_t (1 - f_t) n_S - \beta_n N_t f_t = 0. \tag{6.15}$$

Здесь n_t — концентрация электронов, захваченных поверхностными уровнями данного типа, n_S — полная поверхностная концентрация электронов в зоне проводимости, f_t — неравновесная функция заполнения поверхностных уровней, α_n — усредненная по состояниям зоны проводимости вероятность захвата электрона, β_n — вероятность его теплового выброса обратно в зону проводимости.

Константа β_n может быть исключена при помощи условия детального равновесия:

$$\alpha_n N_t (1 - f_{t0}) n_{S0} - \beta_n N_t f_{t0} = 0, \tag{6.16}$$

где f_{t0} и n_{S0} — равновесные значения функции заполнения и поверхностной концентрации электронов в зоне.

Из уравнения (6.16) следует:

$$\beta_n = \alpha_n \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}} n_{S0} = \alpha_n n_1. \tag{6.17}$$

Величина n_1 равна поверхностной концентрации электронов в зоне проводимости в том случае, когда положение уровня Ферми на поверхности совпадает с положением уровня центра захвата ε_t. Действительно,

$$n_1 = n_{S0}\frac{1-f_{t0}}{f_{t0}} = n_i \exp\left(\frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right)\exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_{S0}}{kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{\varepsilon_t}{kT}\right). \tag{6.18}$$

Подставляя (6.17) в уравнение (6.15), получаем соотношение для определения неравновесной функции заполнения:

$$(1-f_t)\,n_S - f_t n_1 = 0, \tag{6.19}$$

откуда

$$f_t = \frac{n_S}{n_S + n_1}. \tag{6.20}$$

Наконец, изменение поверхностного заряда, обусловленное захватом неравновесных электронов на уровни n_t, будет:

$$q\,\Delta n_t = qN_t\,(f_t - f_{t0}) = qN_t\left(\frac{n_S}{n_S+n_1} - \frac{n_{S0}}{n_{S0}+n_1}\right). \tag{6.21}$$

При малых уровнях инъекции, когда $\Delta n_S \ll n_{S0}$, n_1 получаем приближенно:

$$q\,\Delta n_t \approx qN_t\frac{n_1}{(n_{S0}+n_1)^2}\,\Delta n_S. \tag{6.22}$$

Легко убедиться, что если варьировать величину n_1, сохраняя все остальные величины постоянными, стационарный захваченный заряд будет иметь максимум при условии, что $n_1 = n_{S0}$ или, иначе, $\varepsilon_t = q\varphi_{S0}$. Это означает, что наибольший захват имеет место на уровни, энергетическое положение которых совпадает с положением уровня Ферми на поверхности полупроводника. При этом величина захваченного заряда

$$(q\,\Delta n_t)_{\max} \approx \frac{1}{4}\,qN_t\,\frac{\Delta n_S}{n_{S0}}. \tag{6.23}$$

В предположении постоянства квазиуровня Ферми в приповерхностной области пространственного заряда

можно написать на основании (2.1), что

$$n_S = n_{S0} + \Delta n_S = (n_0 + \Delta n)\, e^{Y_S}, \tag{6.24}$$

откуда при малых уровнях инъекции, когда ΔY_S мало, следует:

$$\frac{\Delta n_S}{n_{S0}} = \frac{\Delta n}{n_0}. \tag{6.25}$$

Тогда (6.23) преобразуется к виду:

$$(q\,\Delta n_t)_{\max} \approx \frac{1}{4}\, qN_t\, \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{1}{4}\, qN_t\, \lambda\delta. \tag{6.26}$$

Из соотношения (6.26) следует, что при прочих равных условиях максимальный захват электронов в λ^2 раз больше в образце дырочной проводимости, чем в образце электронной проводимости с той же концентрацией основных носителей заряда *). Это различие легко понять, так как при данной абсолютной концентрации избыточных носителей заряда Δn относительный уровень инъекции $\Delta n/n_0$ будет существенно различным по величине в зависимости от того, являются ли носители заряда этого типа основными или неосновными в рассматриваемом образце полупроводника.

Анализируя общее соотношение (6.22) для захвата в стационарных условиях, нетрудно выяснить, что и при произвольном уровне инъекции захваченный заряд будет максимален, когда энергетический уровень центра захвата близок к положению уровня Ферми на поверхности. Точнее, в этом случае условие максимума захвата определяется комбинацией трех величин: положений уровня захвата, уровня и квазиуровня Ферми на поверхности:

$$n_1^2 = n_{S0} n_S \quad \text{или} \quad \varepsilon_t = \frac{1}{2}\, q\left(\varphi_S - \varphi_{S0}\right). \tag{6.27}$$

Разумеется, захват неосновных носителей заряда попрежнему будет значительно более сильно выражен, чем захват основных, вследствие того же различия относительных уровней инъекции.

---

*) Напомним, что $\lambda = p_0/n_i = n_i/n_0$, так что в образце дырочной проводимости $\lambda > 1$, а в образце электронной проводимости $\lambda < 1$.

Захват дырок центрами захвата дырок в стационарных условиях рассматривается вполне аналогично. Условие равенства скоростей захвата и теплового выброса в валентную зону при этом имеет следующий вид:

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} = \alpha_p N_t f_t p_S - \beta_p N_t (1 - f_t) = 0, \tag{6.28}$$

где α_p — вероятность захвата дырки из валентной зоны на уровень, β_p — вероятность теплового выброса дырки в валентную зону, f_t — неравновесная функция заполнения уровней, p_S — полная поверхностная концентрация дырок в валентной зоне.

Из условия детального равновесия следует, что

$$\beta_p = \alpha_p \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}} p_{S0} = \alpha_p p_1. \tag{6.29}$$

Здесь величина p_1 равна поверхностной концентрации дырок в валентной зоне в том случае, когда положение уровня Ферми на поверхности совпадает с положением уровня центра захвата дырок ε_t:

$$p_1 = p_{S0} \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}} = n_i \exp\left(-\frac{q\varphi_S}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right) = \\ = n_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{kT}\right). \tag{6.30}$$

Произведение $n_1 p_1 = n_i^2$, что нам понадобится в дальнейшем.

Значение неравновесной функции заполнения уровней захвата

$$f_t = \frac{p_1}{p_S + p_1}. \tag{6.31}$$

Наконец, изменение поверхностного заряда, обусловленное захватом неравновесных дырок на уровни ε_t, будет выражаться соотношением:

$$q\,\Delta p_t = qN_t (f_{t0} - f_t) = qN_t \left(\frac{p_1}{p_{S0} + p_1} - \frac{p_1}{p_S + p_1}\right). \tag{6.32}$$

При малых уровнях инъекции, когда $\Delta p \gg p_{S0}, p_1$, приближенное соотношение будет:

$$q\,\Delta p_t \approx qN_t \frac{p_1}{(p_{S0}+p_1)^2}\,\Delta p_S. \qquad (6.33)$$

Очевидно, что все соображения, высказанные в связи с анализом выражений (6.21) и (6.22), в равной мере относятся и к соотношениям (6.32) и (6.33).

В заключение отметим одно существенное обстоятельство, отличающее случай захвата неравновесных носителей заряда в стационарных условиях поверхностными центрами захвата от аналогичного случая захвата объемными центрами. В последнем случае требование сохранения электрической нейтральности образца имеет локальный характер и при захвате, например, электронов выражается условием:

$$\Delta n_t + \Delta n = \Delta p. \qquad (6.34)$$

Это означает, что электрическая нейтральность каждого элементарного объема полупроводника обеспечивается благодаря присутствию в нем свободных избыточных дырок $\Delta p'$ в концентрации, равной концентрации захваченных электронов Δn_t. Если время установления равновесного заполнения центров захвата $\tau_{захв}$ велико, намного больше рекомбинационного времени $\tau_{рек}$, то очевидно, что через время t после выключения возбуждения, отвечающее условию:

$$\tau_{рек} \ll t \ll \tau_{захв}, \qquad (6.35)$$

в полупроводнике останется практически неизменной концентрация захваченных электронов Δn_t, а в валентной зоне — только избыточная концентрация дырок $\Delta p' = \Delta n_t$. Это явление, известное под названием *эффекта прилипания*, приводит к целому ряду осложнений при анализе как кинетики, так и стационарных неравновесных состояний полупроводников. Из условия (6.34), например, следует, что концентрации избыточных носителей заряда Δn и Δp различны, а вследствие этого появляется необходимость во введении различных времен жизни избыточных носителей заряда и, как мы увидим

далее, различных значений скоростей поверхностной рекомбинации для электронов и дырок.

Нетрудно убедиться, что, в случае захвата избыточных носителей заряда поверхностными центрами, ситуация, при внешней схожести, существенно отлична. Условие электрической нейтральности образца имеет в этом случае интегральный характер и записывается, как обычно, в виде равенства полного поверхностного заряда заряду в слое пространственного заряда (см. (2.20)):

$$Q_{\text{пов}} + q\,\Delta n_t = qn_i\mathscr{L}_D F\left(Y_S^*,\, \lambda,\, \delta\right). \tag{6.36}$$

Соотношение (6.36) означает, что изменение поверхностного заряда за счет захвата $q\Delta n_t$ компенсируется перераспределением в слое пространственного заряда *как избыточных, так и равновесных носителей заряда.* Это новое пространственное распределение носителей заряда характеризуется новой стационарной величиной поверхностного электростатического потенциала Y_S^*, заменившей равновесное значение поверхностного электростатического потенциала Y_{S0}:

$$Q_{\text{пов}} = qn_i\mathscr{L}_D F\left(Y_{S0},\, \lambda\right). \tag{6.37}$$

Соответственно, по прошествии времени t после выключения возбуждения, если это время будет отвечать условию (6.35), ситуация в полупроводнике будет характеризоваться наличием термодинамического равновесия между концентрациями носителей заряда в зонах, при неравновесном заполнении поверхностных центров захвата. Условие электрической нейтральности будет при этом иметь следующий вид:

$$Q_{\text{пов}} + q\,\Delta n_t = qn_i\mathscr{L}_D F\left(Y_S^{**},\, \lambda\right). \tag{6.38}$$

Поверхностный электростатический потенциал будет иметь при этом квазиравновесное значение Y_S^{**}, отличное от Y_{S0} вследствие изменения поверхностного заряда за счет захвата, а от Y_S^* — вследствие отсутствия в зонах неравновесных носителей заряда, характеризуемых уровнем инъекции δ.

Физически отличие ситуации, описываемой уравнением (6.38), от состояния, описываемого уравнением (6.34), заключается в том, что изменение поверхностного заряда в первом случае компенсируется перераспределением только термодинамически равновесных носителей заряда в приповерхностной области пространственного заряда, тогда как неравновесные носители заряда при этом отсутствуют. Это квазиравновесное состояние будет, разумеется, изменяться со временем, по мере того, как захваченные поверхностными центрами электроны будут возвращаться в зону проводимости; однако соотношение (6.35) между величинами постоянных времени $\tau_{захв}$ и $\tau_{рек}$ обеспечивает возможность установления равновесия между носителями заряда в обеих зонах в любой момент времени t.

Очевидно, что и при наличии избыточных носителей заряда в зонах их захват на поверхностные центры не изменит концентрации избыточных носителей заряда в объеме полупроводника. Собственно говоря, это обстоятельство и отражено в уравнении (6.36), правая часть которого является функцией единого уровня инъекции δ для дырок и электронов.

Таким образом, захват избыточных носителей заряда поверхностными центрами, в отличие от захвата объемными центрами, не приводит к различию избыточных концентраций Δn и Δp в полупроводнике (за исключением, разумеется, области пространственного заряда, где они различны и в отсутствие захвата*)), а, соответственно, не обусловливает необходимости введения различных времен жизни и значений скорости поверхностной рекомбинации для электронов и дырок.

в) Поверхностная рекомбинация в простейших случаях. Под термином *скорость* или *темп объемной рекомбинации* принято понимать количество актов рекомбинации, происходящих в единице объема в единицу

*) Еще раз подчеркнем, во избежание недоразумений, что повсюду в книге обозначение δ, а также Δp, Δn (без индекса S) обозначают относительные и абсолютные объемные уровни инъекции. Это означает, что приведенное рассуждение относится к случаю достаточно толстых образцов ($d \gg \mathscr{L}_D$), основная часть толщины которых характеризуется объемными свойствами.

времени. При этом, если это специально не оговаривается, обычно имеется в виду рекомбинация *избыточных над равновесными носителей заряда*, т. е. не принимается во внимание та часть актов рекомбинации, которая уравновешивает тепловую генерацию.

Можно было бы думать, что понятие *скорость поверхностной рекомбинации* должно иметь тот же смысл, только с заменой единицы объема на единицу площади поверхности образца полупроводника. К сожалению, исторически получилось так, что такой смысл имеет только термин *темп поверхностной рекомбинации* или иногда употребляемое выражение *скорость рекомбинации на поверхности*. Понятие же *скорость поверхностной рекомбинации* имеет своим аналогом величину, обратную времени жизни неравновесных носителей заряда.

По определению, в стационарных условиях время жизни неравновесных электронов τ_n следующим образом выражается через темп объемной рекомбинации $U_{\mathscr{V}}$ и концентрацию неравновесных электронов Δn:

$$U_{\mathscr{V}} = \frac{\Delta n}{\tau_n}. \tag{6.39}$$

Если концентрация избыточных дырок Δp не равна концентрации избыточных электронов Δn, то, соответственно, будут различаться и времена их жизни:

$$U_{\mathscr{V}} = \frac{\Delta p}{\tau_p}. \tag{6.40}$$

Скорости поверхностной рекомбинации электронов S_n и дырок S_p могут быть введены в стационарных условиях через темп поверхностной рекомбинации U_S и неравновесные концентрации носителей заряда Δn и Δp на поверхности (при $x = 0$) следующими соотношениями:

$$U_S = S_n \Delta n\,|_{x=0} = S_p \Delta p\,|_{x=0}. \tag{6.41}$$

Если концентрации избыточных носителей заряда в полупроводнике равны между собой: $\Delta n = \Delta p$ (процессы захвата в объеме отсутствуют), то можно говорить о едином рекомбинационном времени жизни по отношению к объемной рекомбинации τ:

$$U_{\mathscr{V}} = \frac{\Delta n}{\tau} = \frac{\Delta p}{\tau} \tag{6.42}$$

и единой скорости поверхностной рекомбинации:

$$U_S = S\,\Delta p\,|_{x=0} = S\,\Delta n\,|_{x=0}. \qquad (6.43)$$

Очевидно, что введенное таким образом понятие скорости поверхностной рекомбинации соответствует весьма простой картине «вытекания» избыточных носителей заряда через поверхность образца. Избыточные носители заряда могут «вытекать» сквозь стенки образца (рекомбинировать на поверхности) только пàрами электрон — дырка и скорость этого проникновения через поверхность и определяет темп поверхностной рекомбинации. «Вытекающие» из образца пàры избыточных носителей заряда пополняются за счет диффузии, так что вблизи поверхности образца должны установиться градиенты концентраций избыточных носителей заряда, обеспечивающие диффузионные их потоки к поверхности. Тогда условием стационарности процесса является равенство дуффузионного потока на границе полупроводника темпу поверхностной рекомбинации:

$$-D\,\frac{\partial\,\Delta p}{\partial x}\bigg|_{x=0} = U_S = S\,\Delta p\,|_{x=0}, \qquad (6.44)$$

где D — коэффициент биполярной диффузии.

Возникает естественный вопрос, насколько принятая модель соответствует реальной действительности, а, следовательно, и насколько универсально введенное на ее основе понятие скорости поверхностной рекомбинации?

Очевидно, что наиболее существенным недостатком модели является игнорирование слоя пространственного заряда вблизи поверхности. Поскольку слой пространственного заряда характеризуется наличием градиента электростатического потенциала, то, прежде всего, внутри этого слоя и, в частности, на поверхности полупроводника концентрации избыточных носителей заряда Δn_S и Δp_S никак не могут быть равны между собой, даже если они и равны в объеме полупроводника. Отсюда следует невозможность введения единой величины скорости поверхностной рекомбинации при помощи уравнения (6.43). Кроме того, наличие градиента электростатического потенциала внутри слоя пространственного заряда

приводит к тому, что поток избыточных носителей заряда к поверхности не будет иметь чисто диффузионного характера, а, соответственно, и уравнение (6.44) также не будет справедливым.

Таким образом, введение единой скорости поверхностной рекомбинации при помощи соотношений (6.43) и (6.44) является незаконным, если вблизи поверхности полупроводника имеется сколько-нибудь сильно выраженный слой пространственного заряда.

Вообще говоря, учет рекомбинации избыточных носителей заряда на поверхности образца всегда может быть проведен без использования понятия «скорость поверхностной рекомбинации». При этом необходимо строго решать задачу о нахождении стационарного распределения избыточных носителей заряда в полупроводнике при заданном способе их генерации или искать закон установления стационарного состояния при включении или выключении возбуждающего генерацию фактора.

При этом для решения даже более простой стационарной задачи необходимо совместно решать систему уравнений, включающую уравнения непрерывности, с учетом способа генерации избыточных носителей заряда, и уравнение Пуассона. Граничными условиями задачи являются требования равенства полных потоков электронов и дырок к поверхности темпу их рекомбинации посредством поверхностных центров рекомбинации. Например, в случае генерации избыточных носителей заряда за счет фотоактивного поглощения света эта система уравнений будет иметь следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{div} j_p + \frac{p - p_0}{\tau_p} &= \gamma H_S \varkappa e^{-\varkappa x}, \\ \operatorname{div} j_n + \frac{n - n_0}{\tau_n} &= \gamma H_S \varkappa e^{-\varkappa x}, \\ \nabla^2 \psi &= -\frac{4\pi q}{\varepsilon\varepsilon_0}\left[(p - p_0) - (n - n_0)\right], \end{aligned}\right\} \qquad (6.45)$$

где j_p и j_n — плотности потоков дырок и электронов, τ_p и τ_n — их объемные времена жизни, γ — квантовый выход, H_S — количество квантов света, за вычетом отраженных, падающих на единицу поверхности в единицу времени, $\varkappa$ — коэффициент поглощения света, n и p —

полные, а n_0 и p_0 — равновесные объемные концентрации носителей заряда. Все доноры и акцепторы считаются полностью ионизованными.

В присутствии поля вблизи поверхности, обусловленного изменением электростатического потенциала ψ в области пространственного заряда, потоки электронов и дырок к поверхности могут быть записаны следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} j_{nS} &= [\mu_n n \nabla\psi + D_n \nabla n]_S, \\ j_{pS} &= [-\mu_p p \nabla\psi + D_p \nabla p]_S. \end{aligned}\right\} \qquad (6.46)$$

Здесь μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок, а D_n и D_p — их коэффициенты диффузии, принятые одинаковыми повсюду в образце.

В случае малости отклонения от термодинамического равновесия уравнения (6.46) могут быть линеаризованы путем разложения концентраций и потенциала на равновесные и неравновесные части и пренебрежения членами второго порядка малости.

Граничные условия к задаче записываются в виде равенства потоков дырок и электронов к поверхности друг другу и темпу поверхностной рекомбинации:

$$j_{pS}\,|_{x=0} = j_{nS}\,|_{x=0}, \qquad j_{nS}\,|_{x=0} = U_S. \qquad (6.47)$$

Учет поверхностной рекомбинации по приведенной схеме достаточно сложен и громоздок, поскольку для его проведения необходимо решать систему уравнений типа (6.45) для каждого конкретного вида генерации избыточных носителей заряда.

Между тем, при выполнении определенного условия можно ввести скорость поверхностной рекомбинации, не зависящую от способа генерации избыточных носителей заряда, т. е., по сути дела, так же, как она была введена соотношениями (6.43) и (6.44). Это условие заключается в том, что носители заряда на поверхности полупроводника и в его объеме должны находиться в равновесии друг с другом, так что

$$n_S p_S \equiv (n_{S0} + \Delta n_S)(p_{S0} + \Delta p_S) = np \equiv (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p). \qquad (6.48)$$

Здесь n_{s0} и p_{s0} — равновесные поверхностные, а n_0 и p_0 — объемные концентрации, Δn_s, Δp_s, Δn и Δp — соответствующие избыточные концентрации.

Условие (6.48) означает, что квазиуровни Ферми практически постоянны в области пространственного заряда, так что его можно записать и в любом из двух следующих видов:

$$|\varphi_p - \varphi_n|_{x=0} = |\varphi_p - \varphi_n|_{x=l}, \tag{6.49}$$

или

$$\left.\begin{aligned} |\varphi_p - \varphi_0|_{x=0} &= |\varphi_p - \varphi_0|_{x=l}, \\ |\varphi_0 - \varphi_n|_{x=0} &= |\varphi_0 - \varphi_n|_{x=l}, \end{aligned}\right\} \tag{6.50}$$

где $x = l$ соответствует границе приповерхностной области пространственного заряда, как мы ее определили ранее $\left(Y_{x=l} \ll \frac{kT}{q}\right)$.

Условия (6.48) ÷ (6.50) нельзя считать математически точными равенствами, так как отсутствию градиентов квазиуровней Ферми соответствует и отсутствие потоков избыточных носителей заряда к поверхности полупроводника, а, следовательно, и полное отсутствие поверхностной рекомбинации. Однако мы можем считать эти равенства физически точными, т. е. полагать, что градиенты квазиуровней достаточно малы для того, чтобы их влиянием на распределение избыточных носителей заряда можно было пренебречь.

Более подробно вопрос о критериях справедливости допущений (6.48) ÷ (6.50) будет рассмотрен несколько позже, сейчас же отметим, что при использовании этих условий уже нет необходимости учитывать характер генерации избыточных носителей заряда. Действительно, такой учет необходим только постольку, поскольку он влияет на пространственное распределение избыточных носителей заряда в приповерхностной области. Условие же (6.48) ÷ (6.50) само определяет характер распределения избыточных носителей заряда, как в этом нетрудно убедиться, применяя, например, его в форме (6.50)

к основным соотношениям (2.1):

$$\left.\begin{aligned} p(Y) &= n_i e^{\beta(\varphi_p-\psi)} = \\ &= n_i e^{\beta(\varphi_p-\varphi_0)} e^{\beta(\varphi_0-\psi_0)} e^{\beta(\psi_0-\psi)} = pe^{-Y}, \\ n(Y) &= n_i e^{\beta(\psi-\varphi_n)} = \\ &= n_i e^{\beta(\varphi_0-\varphi_n)} e^{\beta(\psi_0-\varphi_0)} e^{\beta(\psi-\psi_0)} = ne^{Y}. \end{aligned}\right\} \qquad (6.51)$$

Разлагая поверхностные и объемные концентрации на равновесные и неравновесные части, получаем законы распределения избыточных носителей заряда в приповерхностной области точно в таком же виде, как и для равновесных:

$$\Delta n(Y) = \Delta n e^{Y}, \qquad \Delta p(Y) = \Delta p e^{-Y}. \qquad (6.52)$$

Выражение для темпа поверхностной рекомбинации в стационарных условиях может быть получено путем рассмотрения скоростей захвата электронов и дырок на поверхностные центры рекомбинации, вполне аналогично тому, как это было сделано впервые В. Шокли и В. Ридом для объемных центров [29].

Пусть на поверхности имеются рекомбинационные центры с концентрацией N_t, энергетическим положением уровня по отношению к середине запрещенной зоны на поверхности $\varepsilon_t = E_t - E_i$ и усредненными по состояниям в зонах вероятностями захвата электрона и дырки α_n и α_p. Скорость захвата электронов на пустые рекомбинационные уровни определяется уравнением, вполне аналогичным уже рассмотренному случаю захвата на центры захвата:

$$U_{nS} = \alpha_n N_t (1 - f_t) n_S - \beta_n N_t f_t, \qquad (6.53)$$

где все величины имеют тот же смысл, что и для уравнения (6.15).

Исключив, при помощи условия детального равновесия, константу теплового выброса β_n, получаем это уравнение в окончательном виде:

$$U_{nS} = \alpha_n N_t [(1 - f_t) n_S - f_t n_1]. \qquad (6.54)$$

Вполне аналогичным путем получаем уравнение для скорости захвата дырок на рекомбинационные центры,

заполненные электронами:

$$U_{pS} = \alpha_p N_t [f_t p_S - (1 - f_t) p_1]. \qquad (6.55)$$

В стационарных условиях скорости захвата электронов и дырок рекомбинационными центрами должны быть равны друг другу, так что степень их заполнения электронами, определяемая неравновесной функцией заполнения f_t, не должна изменяться во времени. Тогда стационарное значение функции заполнения может быть определено из условия равенства скоростей захвата дырок и электронов. Это дает:

$$f_t = \frac{\alpha_n n_S + \alpha_p p_1}{\alpha_n (n_S + n_1) + \alpha_p (p_S + p_1)}. \qquad (6.56)$$

В отличие от соотношений (6.20) и (6.31), определявших значения неравновесных функций заполнения центров захвата, стационарное неравновесное значение функции заполнения центров рекомбинации зависит от вероятностей захвата электрона и дырки α_n и α_p. Это различие вполне понятно, так как в последнем случае степень заполнения центров электронами определяется процессами взаимодействия с обеими зонами, тогда как в случае центров захвата — только с какой-либо одной из них.

Подставляя стационарное значение функции заполнения в любое из уравнений для скоростей захвата (равных между собой), получаем выражение для темпа поверхностной рекомбинации в виде:

$$U_S = \frac{N_t \alpha_n \alpha_p (n_S p_S - n_1 p_1)}{\alpha_n (n_S + n_1) + \alpha_p (p_S + p_1)}. \qquad (6.57)$$

Поскольку $n_1 p_1 = n_i^2$, как отмечалось ранее, темп поверхностной рекомбинации отличен от нуля только в том случае, когда поверхностные концентрации n_S и p_S отличны от равновесных n_{S0} и p_{S0}, произведение которых $n_{S0} p_{S0} = n_i^2$. Поверхностные концентрации носителей заряда можно разделить на равновесные и избыточные части, однако поскольку Δn_S и Δp_S, согласно (6.52), не

равны друг другу даже в отсутствие захвата, ввести единую скорость поверхностной рекомбинации для электронов и дырок не представляется возможным.

В отсутствие процессов захвата в объеме полупроводника, когда $\Delta p = \Delta n$, условие (6.48) позволяет преобразовать соотношение (6.57) к виду:

$$U_S = \frac{N_t \alpha_n \alpha_p (n_0 + p_0 + \Delta p)\,\Delta p}{\alpha_p (p_{S0} + \Delta p_S + p_1) + \alpha_n (n_{S0} + \Delta n_S + n_1)} \equiv S\,\Delta p\,|_{x=l}. \quad (6.58)$$

Наконец, при малых уровнях инъекции, когда величины Δp, Δn, Δp_S и Δn_S пренебрежимо малы по сравнению с равновесными n_0, p_0, n_{S0}, p_{S0},

$$U_S = \frac{N_t \alpha_n \alpha_p (n_0 + p_0)}{\alpha_p (p_{S0} + p_1) + \alpha_n (n_{S0} + n_1)}\,\Delta p. \quad (6.59)$$

Следовательно, при справедливости предположения (6.48) о том, что носители заряда на поверхности и в объеме находятся в равновесии между собой, темп поверхностной рекомбинации может быть выражен аналогично введенному ранее соотношению (6.43). Однако, в отличие от рассмотренного ранее простейшего случая, в (6.58) фигурируют концентрации избыточных носителей заряда $\Delta n = \Delta p$ не на поверхности, а в глубине полупроводника (при $x = l$), там где на их величинах не сказывается наличие слоя пространственного заряда.

Таким образом, согласно соотношению (6.58), *скорость поверхностной рекомбинации следует определить как отношение темпа поверхностной рекомбинации к концентрации избыточных носителей заряда вблизи поверхности, но вне области пространственного заряда.*

Это определение означает, что реальный процесс рекомбинации посредством поверхностных центров заменяется процессом «вытекания» пар избыточных носителей заряда через некоторую воображаемую поверхность, отделяющую приповерхностный слой пространственного заряда от объема полупроводника.

Поскольку область пространственного заряда исключается из рассмотрения, то и поле в ней не может влиять на величину потока рекомбинирующих пар,

который, таким образом, является чисто диффузионным *). Соответственно, граничное условие для случая поверхностной рекомбинации может быть выражено уравнением:

$$j_S = -D\left.\frac{\partial(\Delta p)}{\partial x}\right|_{x=l} = U_S = S\,\Delta p\,|_{x=l}, \qquad (6.60)$$

отличающимся от (6.44) только тем, что градиент концентрации избыточных носителей заряда и сама эта концентрация должны браться не на реальной поверхности полупроводника, а на определенной выше условной границе.

Несмотря на кажущуюся искусственность такого представления, оно достаточно удовлетворительно описывает явление до тех пор, пока допущение (6.48) можно считать выполненным. Что же касается справедливости самого этого допущения, то условия его выполнения могут быть качественно оценены из самых общих физических соображений. Очевидно, что важнейшее из этих условий связано с соотношением между длиной экранирования $\mathscr{L}_D$ и длиной диффузионного смещения L.

Длина диффузионного смещения должна существенно превосходить длину экранирования по крайней мере по двум соображениям.

Во-первых, только в этом случае можно пренебречь рекомбинацией посредством объемных центров, находящихся в слое пространственного заряда, и считать, в соответствии с принятой моделью, что пары избыточных носителей заряда, прошедшие через условную границу между этим слоем и объемом, рекомбинируют только посредством поверхностных центров рекомбинации.

Во-вторых, это же требование обеспечивает пространственное распределение избыточных носителей зарядов в слое пространственного заряда, определяемое соотношениями (6.52), вне зависимости от характера генерации

---

*) Это утверждение имеет только тот смысл, что нет необходимости в учете влияния поля приповерхностной области пространственного заряда. В то же время в близком к собственному объеме полупроводника рекомбинационный поток не будет чисто диффузионным вследствие возникновения демберовской разности потенциалов. Это обстоятельство учитывается в соотношении (6.60) использованием коэффициента биполярной диффузии D.

избыточных пар носителей заряда. Если это требование не выполнено, то генерация избыточных пар носителей заряда внутри слоя пространственного заряда будет существенно сказываться на их пространственном распределении, и введение понятия скорости поверхностной рекомбинации, независимого от способа генерации, окажется невозможным.

Очевидно также, что определенные ограничения, обусловливающие справедливость допущения (6.48), должны накладываться на абсолютные величины поверхностного электростатического потенциала и скорости поверхностной рекомбинации. Физическую природу этих ограничений нетрудно понять. В случае, если напряженность электрического поля в слое пространственного заряда очень велика, так что длина дрейфа в поле существенно превосходит длину диффузионного смещения, трудно ожидать, чтобы это обстоятельство не сказалось бы на потоке пар избыточных носителей заряда внутри области пространственного заряда. Точно так же при чрезмерно большой абсолютной величине скорости поверхностной рекомбинации, точнее — при высокой концентрации активных поверхностных центров рекомбинации, темп поверхностной рекомбинации будет определяться не столько «пропускной способностью» этих центров (т. е. величиной скорости поверхностной рекомбинации), сколько условиями диффузии избыточных пар носителей заряда из объема к поверхности.

Очевидно, что в обоих этих случаях понятием скорости поверхностной рекомбинации пользоваться нельзя, так как имеющий место в действительности темп поверхностной рекомбинации не будет определяться соотношением (6.58) или (6.59).

Хотя физически все эти соображения довольно ясны, математически строгое определение условий применимости понятия скорости поверхностной рекомбинации представляет существенные трудности. Как обычно, эти условия должны быть найдены при анализе общего решения задачи, описываемой системой уравнений (6.45) и граничными условиями (6.47).

Критерий применимости понятия скорости поверхностной рекомбинации к случаю «толстых» слоев

обогащения и истощения, когда толщина слоя пространственного заряда существенно превышает длину свободного пробега носителей заряда, был получен Г. Л. Биром [30]. Для образца электронной проводимости этот критерий имеет следующий вид:

$$L_1\left(1 + L_2 + \frac{S}{v_D}\right) \ll 1, \qquad (6.61)$$

где

$$L_1 = \frac{1}{L_p}\int_0^l e^{-Y}\,dx, \qquad L_2 = \frac{1}{L_p}\int_0^l e^{Y}\,dx, \qquad v_D = \frac{L_p}{\tau_p}. \qquad (6.62)$$

Здесь l — расстояние от поверхности полупроводника, где $Y = Y_S$, до плоскости, где $Y = 1$, L_p — длина диффузионного смещения, а τ_p — время жизни дырок в образце электронной проводимости. Близкое к этому выражение критерия для случая слоев инверсии было получено в работе [31].

Путем численного интегрирования можно проверить выполнимость критерия (6.61) для различных конкретных условий на поверхности. Результаты таких расчетов, приведенные в работе [32], показывают, что за исключением некоторых специальных случаев неравенство (6.61) выполняется для германия при всех доступных в эксперименте значениях поверхностного потенциала. Значительно хуже положение дел с кремнием, где этот критерий накладывает довольно жесткие ограничения на величины поверхностного потенциала, при которых использование понятия скорости поверхностной рекомбинации остается законным.

Применимость понятия скорости поверхностной рекомбинации S может быть проверена и экспериментально. Для этой цели достаточно провести измерения этой величины различными методами, использующими разные способы генерации избыточных носителей заряда. В случае применимости этого понятия результаты измерений S при разных способах генерации должны совпасть между собой. Расхождение измеренных величин свидетельствует об их зависимости от способа генерации, т. е. о некорректности использования самого понятия скорости по-

верхностной рекомбинации при данном состоянии поверхности образца.

Возвращаясь к соотношению для скорости поверхностной рекомбинации, отметим, что его удобнее использовать, когда входящие в него поверхностные концентрации выражены через поверхностный потенциал. При этом становится гораздо более наглядным характер зависимости скорости поверхностной рекомбинации от параметров рекомбинационных центров, температуры и поверхностного потенциала. Подставляя в (6.59) значения концентраций n_S и p_S (формулы (2.3)) и n_1 и p_1 (формулы (6.18) и (6.30)) и проведя несложные преобразования, получаем для случая малых уровней инъекции когда величинами Δp, Δp_S, Δn_S можно пренебречь по сравнению с величинами n_0, p_0, p_S, n_S и p_1, n_1:

$$S = \frac{N_t (\alpha_n \alpha_p)^{1/2} \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^{-1})}{\operatorname{ch} \frac{q(\varphi_S - \xi)}{kT} + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)} \tag{6.63}$$

и для случая больших уровней инъекции:

$$S = \frac{N_t (\alpha_n \alpha_p)^{1/2} \frac{1}{2} (\lambda - \lambda^{-1}) \left(1 + \frac{\delta}{\lambda + \lambda^{-1}}\right)}{\operatorname{ch} \frac{q(\varphi_S - \xi)}{kT} + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right) + \delta \operatorname{ch}\left(Y_S - \frac{q\xi}{kT}\right)}. \tag{6.64}$$

Обозначения в (6.63) и (6.64) были в основном введены ранее. Новой является величина

$$\frac{q\xi}{kT} = \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha_p}{\alpha_n},$$

характеризующая различие вероятностей захвата дырки и электрона рекомбинационным центром и введенная в такой форме для удобства записи формул (6.63) и (6.64).

Выражения (6.63) и (6.64) пригодны, разумеется, только для случая, когда на поверхности имеются рекомбинационные центры только одного типа. Из вида этих соотношений с очевидностью следует, что зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного

потенциала в обоих случаях имеет резко выраженные максимумы.

Для случая малого уровня инъекции условие максимума выражается равенством:

$$\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)_{S_{\max}} = \frac{q\xi}{kT} \quad \text{или} \quad Y_{S_{\max}} = \frac{q\xi}{kT} + \ln\lambda, \qquad (6.65)$$

а величина S в максимуме:

$$S_{\max} = \frac{N_t(\alpha_n\alpha_p)^{1/2}\frac{1}{2}(\lambda+\lambda^{-1})}{1+\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}. \qquad (6.66)$$

В случае больших уровней инъекции, когда первым слагаемым в знаменателе выражения (6.64) можно пренебречь по сравнению с третьим, условием максимума является:

$$Y_S = \frac{q\xi}{kT}, \qquad (6.67)$$

а величина S в максимуме:

$$S_{\max} = \frac{1}{2}\,\frac{N_t(\alpha_n\alpha_p)^{1/2}}{1+\frac{1}{\delta}\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}. \qquad (6.68)$$

Оставляя более детальный анализ формул (6.63) и (6.64) на дальнейшее, отметим, что приведенные кривые $S/S_{\max} = f(Y_S)$ имеют колоколообразную форму (см. ниже рис. 12.1), причем полуширина кривых определяется в случае малого уровня инъекции соотношением между энергетическим положением рекомбинационного уровня и величиной $q\xi/kT$, а если он не мал, зависит еще и от уровня инъекции.

В заключение отметим одну особенность поверхностной рекомбинации, существенно отличающую ее от объемной рекомбинации. Как известно [29], выражение для темпа объемной рекомбинации, аналогичное нашему соотношению (6.57), справедливо только при малой концентрации центров рекомбинации, когда изменение степени их заполнения мало по сравнению с избыточными

концентрациями носителей заряда Δn и Δp. Только в этом случае можно пренебрегать захватом избыточных носителей заряда на рекомбинационные центры и считать, что избыточные концентрации носителей заряда Δn и Δp, а, соответственно, и их времена жизни τ_n и τ_p равны друг другу.

В связи с соображениями, высказанными в конце предыдущего раздела этого параграфа, о специфичности захвата избыточных носителей заряда на поверхности, очевидно, что в принципе и захват на рекомбинационные поверхностные центры также не может приводить к возникновению каких-либо осложнений. Изменение поверхностного заряда за счет захвата на поверхностные рекомбинационные центры будет скомпенсировано изменением заряда в слое пространственного заряда, путем перераспределения как равновесных, так и избыточных носителей заряда в нем. Новое их распределение будет характеризоваться квазиравновесной величиной поверхностного электростатического потенциала Y_S^*, которая заменит равновесное его значение Y_{S0}.

Таким образом, захват избыточных носителей заряда на поверхностные рекомбинационные центры не может привести к возникновению различий между концентрациями избыточных носителей заряда Δn и Δp вне области пространственного заряда. Соответственно, даже при очень значительном захвате на поверхностные центры рекомбинации и захвата нет необходимости во введении двух разных величин скорости поверхностной рекомбинации S_n и S_p. Оно становится необходимым только при существенной роли захвата на объемных центрах рекомбинации и захвата, приводящего к различию избыточных объемных концентраций Δn и Δp и их объемных времен жизни.

Точно так же в случае поверхностной рекомбинации не возникает осложнений с неаддитивностью скоростей рекомбинации от различных групп центров, отмеченных С. Г. Калашниковым [33] для случая объемной рекомбинации. Поскольку физической причиной появления неаддитивности является различие концентраций избыточных носителей заряда Δn и Δp, отсутствующее в случае поверхностной рекомбинации, то и вклады от различных

групп поверхностных центров рекомбинации будут всегда аддитивны.

г) Поверхностный захват и рекомбинация посредством систем поверхностных центров. В двух предыдущих разделах настоящего параграфа рассматривались поверхностный захват и рекомбинация, обусловленные простейшими поверхностными центрами. Простота строения этих центров заключается в том, что их взаимодействие с носителями заряда в полупроводнике может быть описано путем введения одного дискретного энергетического уровня для центров данного типа.

Отметим, что предположение о возможности такого описания поверхностных дефектов структуры вовсе не является очевидным. Прежде всего, необходимо учесть возможность взаимодействия поверхностных центров одного типа друг с другом. Если концентрация поверхностных центров велика, а расстояние между соседними центрами, соответственно, мало, то такое взаимодействие приведет к образованию поверхностных зон уровней, подобных примесным зонам в объеме кристалла, содержащего большие концентрации примесей или других дефектов. Ширина этих поверхностных зон и характер распределения уровней по их энергетическому положению в зоне зависят от многих факторов, обсуждавшихся качественно в § 1 настоящей главы. Очевидно, что возможность образования широких зон, которые было бы относительно просто отличить в эксперименте от дискретных уровней, будет реализоваться только при весьма больших концентрациях поверхностных дефектов структуры, не намного меньших концентрации поверхностных атомов.

Необходимо, однако, иметь в виду и другую возможность возникновения непрерывных (или, точнее, квазинепрерывных) по энергетическому положению распределений поверхностных уровней. Она заключается в том, что однотипным дефектам структуры поверхности полупроводника могут соответствовать различные энергии закрепления на них электрона и в том случае, когда концентрации этих дефектов невелики. Причин для возникновения такой ситуации можно привести очень много. Это может быть, например, влияние микроскопического

рельефа самой поверхности полупроводника, в результате чего различные поверхностные атомы находятся в несколько разных условиях окружения. Соответственно, будут несколько различаться и энергии связи этих атомов с атомами кислорода при образовании защитной окисной пленки на реальной поверхности полупроводника. Поскольку сама по себе эта пленка не является монокристаллической, то различия в условиях окружения данной пары атомов полупроводник — кислород будут иметь место и со стороны окисной пленки. Эти, а также и другие возможные различия в состоянии поверхностных центров данного типа могут быть объединены общим понятием *неупорядоченности строения* поверхности или границы раздела полупроводник — диэлектрическая пленка.

Из теории объемных неупорядоченных систем известно [М6], что при относительно небольших степенях неупорядоченности последняя будет проявляться в возникновении в запрещенной зоне энергий квазинепрерывных систем локальных уровней, концентрации которых экспоненциально уменьшаются по мере удаления энергетического положения уровня от края разрешенной зоны. Перенос этих представлений на случай поверхностной неупорядоченности позволяет ожидать возникновения квазинепрерывных систем поверхностных уровней [34]. В конце книги мы возвратимся к этому вопросу в связи с обсуждением экспериментальных данных. Пока же ограничимся только общим заключением о принципиальной возможности существования квазинепрерывных систем поверхностных уровней и рассмотрим возможную роль таких систем в явлениях захвата и рекомбинации.

Высказанное выше соображение о вероятности экспоненциального распределения поверхностных уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне на поверхности не может, разумеется, иметь решающего значения, поскольку изложенные представления являются сугубо качественными. Однако результаты экспериментального исследования захвата носителей заряда на поверхности полупроводников позволяют ограничиться рассмотрением только таких систем, так как они лучше

всего соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

Предположим [35], что имеются две системы квазинепрерывно распределенных по энергетическим положениям поверхностных уровней: акцепторных, концентрация которых экспоненциально растет с приближением энергетического положения уровня к дну зоны проводимости на поверхности;

$$N_{tA} = A \exp\left(a \frac{\varepsilon_{tA}}{kT}\right), \tag{6.69}$$

и донорных, концентрация которых экспоненциально растет с приближением энергетического положения уровня к верху валентной зоны на поверхности:

$$N_{tD} = B \exp\left(-b \frac{\varepsilon_{tD}}{kT}\right). \tag{6.70}$$

Здесь ε_t — по-прежнему энергетическое положение уровня, отсчитанное от середины запрещенной зоны на поверхности; a, b — численные коэффициенты.

Равновесный поверхностый заряд, обусловленный этими системами уровней, может быть определен путем интегрирования по энергетическому положению уровня произведений из функции распределения уровней на вероятность их заполнения электроном или дыркой. Соответствующие интегралы будут иметь вид:

$$Q_{SA} = AkTq \int\limits_{-\varepsilon_v}^{\varepsilon_c} \frac{\exp\left(a \frac{\varepsilon_{tA}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{tA} - q\varphi_S}{kT}\right)} d\left(\frac{\varepsilon_{tA}}{kT}\right), \tag{6.71}$$

$$Q_{SD} = BkTq \int\limits_{-\varepsilon_v}^{\varepsilon_c} \frac{\exp\left(b \frac{\varepsilon_{tD}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_{tD} - q\varphi_S}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{tD} - q\varphi_S}{kT}\right)} d\left(\frac{\varepsilon_{tD}}{kT}\right), \tag{6.72}$$

где ε_c соответствует дну зоны порводимости, а ε_v — верху валентной зоны на поверхности.

При выбранном нами виде функций распределения поверхностных состояний по энергии пределы интегри-

рования могут быть распространены от $-\infty$ до $+\infty$ в том случае, если мы ограничимся состояниями поверхности далекими от вырождения. Действительно, в случае больших положительных значений $\varepsilon_t \gg \left|\frac{q\varphi_S}{kT}\right|$ акцепторные состояния не дают вклада в поверхностный заряд, поскольку они нейтральны, а донорные состояния — поскольку их концентрация экспоненциально убывает в верхней половине запрещенной зоны. Точно так же, при больших отрицательных значениях $\varepsilon_t \gg \left|\frac{q\varphi_S}{kT}\right|$, донорные состояния не дают вклада в поверхностный заряд, так как в этом случае они нейтральны, а акцепторные — вследствие малости их концентраций.

При замене пределов интегралов (6.71) и (6.72) на $+\infty$ и $-\infty$ эти интегралы могут быть взяты путем использования замкнутого контура подходящей формы в комплексной плоскости [36]; тогда

$$Q_{SA} = -qAkT\frac{\pi}{\sin \pi a}\exp\left(a\frac{q\varphi_S}{kT}\right), \tag{6.73}$$

$$Q_{SD} = qBkT\frac{\pi}{\sin \pi b}\exp\left(-b\frac{q\varphi_S}{kT}\right). \tag{6.74}$$

В дальнейшем мы увидим, что выражения (6.73) и (6.74) хорошо соответствуют экспериментальным данным по равновесному заполнению поверхностных состояний при условии, что коэффициенты a и b лежат в диапазоне $0{,}1 \div 0{,}4$.

В принципе рассмотренные квазинепрерывные системы поверхностных уровней могут принимать участие в процессе поверхностной рекомбинации. Для этого необходимо предположить, что каждый уровень обеих систем может взаимодействовать с обеими зонами, т. е. что сечения захвата как электрона, так и дырки на этот уровень отличны от нуля. Тогда вклад уровня с энергетическим положением ε_t в скорость поверхностной рекомбинации будет определяться выражением вида (6.63), где, однако, концентрация этих уровней N_t будет являться функцией энергетического положения уровня.

Если мы предположим, что вероятности захвата α_n и α_p различны для акцепторной и донорной систем уровней, но не зависят от их энергетического положения, то интегрированием выражения (6.63) по всей области изменения энергетического положения рекомбинационного уровня можно получить теоретические соотношения для скорости поверхностной рекомбинации, обусловленной системами непрерывно распределенных уровней [36]. Из вида соотношения (6.63) следует, что скорость поверхностной рекомбинации, обусловленная дискретным уровнем с энергетическим положением ε_t, имеет резкий максимум при условии, что $\varepsilon_t = q\xi$. Учитывая это, можно интегрировать от $+\infty$ до $-\infty$, если только $q\xi/kT$ много меньше половины ширины запрещенной зоны, выраженной в единицах kT, а концентрация уровней не растет слишком быстро с изменением их энергетического положения. Как будет видно из дальнейшего, оба эти требования обычно хорошо удовлетворяются во всех, представляющих интерес, случаях, встречающихся на практике.

Тогда интегрирование может быть выполнено, как это уже указывалось при рассмотрении захвата, путем использования замкнутого контура подходящей формы в комплексной плоскости. Результирующие выражения имеют вид:

$$S_A = AkT\frac{\pi}{\sin \pi a}\left(\lambda + \lambda^{-1}\right)\alpha_p\left(\frac{\alpha_n}{\alpha_p}\right)^{\frac{1-a}{2}}\frac{\operatorname{sh}\left[a\frac{q(\varphi_S - \xi_A)}{kT}\right]}{\operatorname{sh}\left[\frac{q(\varphi_S - \xi_A)}{kT}\right]}, \quad (6.75)$$

$$S_D = BkT\frac{\pi}{\sin \pi b}\left(\lambda + \lambda^{-1}\right)\alpha_n\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right)^{\frac{1-b}{2}}\frac{\operatorname{sh}\left[b\frac{q(\varphi_S - \xi_D)}{kT}\right]}{\operatorname{sh}\left[\frac{q(\varphi_S - \xi_D)}{kT}\right]}, \quad (6.76)$$

где

$$\frac{q\xi_A}{kT} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right)_A, \qquad \frac{q\xi_D}{kT} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right)_D. \quad (6.77)$$

Из соотношений (6.75) и (6.76) следует, что значения скорости поверхностной рекомбинации, обусловливаемые каждой из систем центров, имеют резкие максимумы, со-

ответствующие следующим значениям поверхностных потенциалов:

$$\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)_{S_{A\,\max}} = \frac{q\xi_A}{kT}, \qquad \left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)_{S_{D\,\max}} = \frac{q\xi_D}{kT}. \quad (6.78)$$

Сами максимальные значения скоростей поверхностной рекомбинации получаются раскрытием неопределенностей в виде:

$$\left.\begin{aligned} S_{A\,\max} &= AkT\,\frac{\pi a}{\sin \pi a}\left(\lambda+\lambda^{-1}\right)\alpha_p\left(\frac{\alpha_n}{\alpha_p}\right)^{\frac{1-a}{2}}, \\ S_{D\,\max} &= BkT\,\frac{\pi b}{\sin \pi b}\left(\lambda+\lambda^{-1}\right)\alpha_n\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right)^{\frac{1-b}{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (6.79)$$

Суммарная скорость поверхностной рекомбинации, обусловливаемая обеими системами уровней, является, разумеется, суммой выражений (6.75) и (6.76).

Рассмотрение поверхностной рекомбинации посредством непрерывно распределенных по энергиям систем уровней может быть проведено и в предположении зависимости вероятностей захвата α_n и α_p от энергетического положения уровня. До настоящего времени, однако, нет достаточных данных для обоснованного выбора характера этих зависимостей, поэтому эту возможность мы оставим пока открытой.

д) Поверхностный захват и рекомбинация посредством центров сложного строения. Дальнейшее усложнение статистики явлений захвата и рекомбинации в стационарных условиях может идти по линии усложнения строения самих центров захвата и рекомбинации. Даже при рассмотрении этих процессов посредством систем поверхностных уровней, мы предполагали,что каждому центру соответствует только один энергетический уровень, описывающий его взаимодействие с электроном, или дыркой, или тем и другим. При изучении аналогичных явлений в объеме полупроводников было установлено, что существуют так называемые многозарядные центры, которые могут захватывать или отдавать, или и захватывать и отдавать несколько электронов последовательно.

Прямых экспериментальных доказательств существования поверхностных многозарядных центров пока нет, и, видимо, их будет очень нелегко получить. Однако ряд косвенных данных свидетельствует, как мы увидим далее, о возможном существовании двухзарядных центров, которые как будто проявляются в поверхностном захвате.

Специфика таких центров заключается в том, что сами уровни для захвата второго электрона появляются только после захвата первого. В связи с этим заряд, захваченный на двухзарядный центр, несколько отличается от суммарного заряда, захваченного посредством двух независимых центров.

Для вывода соответствующего соотношения нам необходимо исходить из статистики заполнения для систем с непостоянным количеством энергетических уровней, которые описываются обобщенным распределением Гиббса. Мы воспользуемся готовым результатом для случая многозарядного центра, отсылая читателей, которые заинтересуются его выводом, к специальной литературе [37]. Согласно этому результату, отношение концентраций центров, находящихся в зарядовом состоянии j и $(j-1)$, имеет вид:

$$\frac{M_j}{M_{j-1}} = \exp\left[\frac{F_0 - E_{tj}}{kT}\right], \tag{6.80}$$

где

$$E_{tj} = kT \ln\left(\frac{Z_{j-1}}{Z_j}\right), \tag{6.81}$$

а в статистических суммах Z_j суммирование ведется по всем m энергетическим уровням j-го зарядового состояния:

$$Z_j \equiv \sum_m \exp\left(-\frac{E_{jm}}{kT}\right). \tag{6.82}$$

Выражение (6.81) интересно в том отношении, что позволяет нам уточнить смысл термина «энергетическое положение уровня захвата». Пусть энергия центра захвата или рекомбинации в нейтральном состоянии равна E_0, а степень вырождения этого состояния g_0. Энергия центра, захватившего один электрон, пусть будет E_1,

а степень вырождения такого состояния g_1. Тогда статистические суммы, соответствующие этим двум состояниям, будут, согласно (6.82):

$$Z_0 = g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad \text{и} \quad Z_1 = g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \tag{6.83}$$

а энергетическое положение уровня для захвата первого электрона

$$E_{t1} = (E_1 - E_0) - kT \ln\left(\frac{g_1}{g_0}\right). \tag{6.84}$$

Если центр может захватить и второй электрон, то вполне аналогично появляется величина

$$Z_2 = g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

и энергетическое положение уровня для захвата второго электрона будет:

$$E_{t2} = (E_2 - E_1) - kT \ln\left(\frac{g_2}{g_1}\right). \tag{6.85}$$

Учитывая, что двухзарядный центр может находиться только в одном из трех состояний: нейтральном, с одним и с двумя захваченными электронами, так что полная концентрация поверхностных центров:

$$N_t = M_0 + M_1 + M_2, \tag{6.86}$$

нетрудно с помощью (6.80) подсчитать концентрации поверхностных центров разных зарядовых состояний.

Вводя поверхностный потенциал $q\varphi_S$ и отсчитывая энергетические положения уровней от середины запрещенной зоны на поверхности $\varepsilon_{t1} = (E_{t1} - E_i)$ и $\varepsilon_{t2} = (E_{t2} - E_i)$, получаем:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= \frac{N_t}{1 + \exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t1}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t2}}{kT}\right)},\\ M_1 &= M_0 \exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t1}}{kT}\right),\\ M_2 &= M_0 \exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S - \varepsilon_{t2}}{kT}\right). \end{aligned}\right\} \tag{6.87}$$

Из соотношений (6.87) с очевидностью следует, что отличия в статистике заполнения уровней двухзарядного

центра от заполнения двух независимых уровней существенны только тогда, когда уровни ε_{t1} и ε_{t2} расположены сравнительно близко друг от друга. Действительно, если энергетическое расстояние $\varepsilon_{t2}-\varepsilon_{t1}$ превышает $(3\div4)kT$, а значение поверхностного потенциала близко к энергетическому положению уровня ε_{t1}, то значения концентраций нейтральных и однократно заряженных центров совпадают с соответствующими соотношениями для однозарядного центра. Центры с двумя захваченными электронами при этом практически целиком отсутствуют.

Если же значение поверхностного потенциала близко к энергетическому положению уровня ε_{t2}, то, наоборот, почти нацело отсутствуют центры в нейтральном состоянии, а концентрации однократно и двукратно заряженных центров также определяются обычными формулами для однозарядного центра. Заметные отличия соотношений (6.87) от обычных формул имеют место только при значениях энергетического расстояния $(\varepsilon_{t2}-\varepsilon_{t1})$, близких к kT, когда заполнение второго уровня начинается еще до завершения заполнения уровня ε_{t1}.

Полный поверхностный заряд, обусловленный двухзарядным центром, будет определяться выражением:

$$Q_{\text{пов}} = q(M_1+2M_2) = qN_t\frac{\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)+2\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t2}}{kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)+\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t2}}{kT}\right)}. \quad (6.88)$$

Следует отметить, что соотношения (6.87) не изменятся в том случае, когда двухзарядный центр может быть положителен, отрицателен или нейтрален. В этом случае M_0 будет соответствовать концентрации центров с положительным зарядом, M_1 — концентрации центров в нейтральном состоянии и M_2 — концентрации отрицательно заряженных центров. Тогда

$$Q_{\text{пов}} = q(M_0-M_2) = qN_t\frac{1-\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t2}}{kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)+\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t1}}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\varphi_S-\varepsilon_{t2}}{kT}\right)}. \quad (6.89)$$

Соотношение (6.80) дает возможность получить выражения для равновесного заполнения энергетических уровней еще одного центра сложного строения, которые понадобятся нам в дальнейшем. Речь идет о центре, имеющем один основной уровень E_t для захвата электрона или дырки и два возбужденных уровня, на один из которых E_t^* может захватываться электрон, а на другой E_t^{**} дырка (рис. 6.2). При этом предполагается, что центр является однозарядным, так что электрон может быть захвачен на возбужденный уровень E_t^* только тогда, когда основной уровень E_t не содержит электрона, а дырка может быть захвачена на возбужденный уровень E_t^{**} только при наличии электрона на основном уровне E_t. Из сказанного с очевидностью следует, что рассматриваемый центр является центром рекомбинации, поскольку он взаимодействует с обеими зонами посредством захвата электрона из зоны проводимости на возбужденный уровень E_t^* с последующим внутренним его переходом на основной уровень E_t и захвата дырки из валентной зоны на возбужденный уровень E_t^{**}, также с последующим ее переходом на основной уровень.

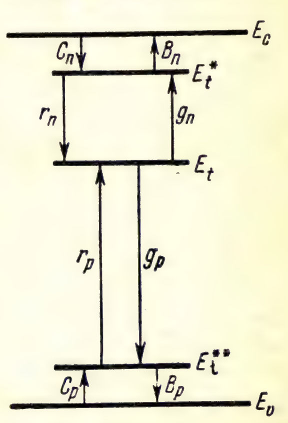


Рис. 6.2. Энергетические положения основного (E_t) и возбужденных $\left(E_t^*, E_t^{**}\right)$ уровней центра рекомбинации и усредненные вероятности захвата, теплового выброса и внутренних переходов носителей заряда.

Рекомбинационную статистику посредством таких центров мы будем рассматривать позже, а сейчас займемся вопросом расчета равновесного заполнения уровней этого центра.

Введем следующие обозначения:

n_t — концентрация центров рекомбинации, содержащих электрон на основном уровне, n_t^* — концентрация центров рекомбинации, содержащих электрон на возбужденном уровне для захвата электрона, N_t^* — концентрация

центров рекомбинации, содержащих дырку на основном уровне, N_t^{**} — концентрация центров рекомбинации, содержащих дырку на возбужденном уровне для захвата дырки.

Поскольку эти четыре состояния исчерпывают все возможные состояния центра, то

$$n_t + n_t^* + N_t^* + N_t^{**} = N_t, \tag{6.90}$$

где N_t — полная концентрация центров рекомбинации.

Легко видеть, что состояния центра n_t и n_t^* соответствуют захвату одного электрона, тогда как состояния N_t^* и N_t^{**} нейтральны. Тогда, согласно (6.80), можно написать:

$$\frac{n_{t0} + n_{t0}^*}{N_{t0} + N_{t0}^{**}} = \exp\left(\frac{F_0 - E_t}{kT}\right), \tag{6.91}$$

где индекс нуль указывает на равновесность концентраций и положения уровня Ферми, а энергетическое положение основного уровня в соответствии с (6.81) будет *):

$$E_t = kT \ln\left(\frac{Z_1}{Z_2}\right). \tag{6.92}$$

Если мы обозначим энергию центра, когда он нейтрален, через E_1 для основного и E_1^* для возбужденного состояний, и, соответственно, энергии центра с захваченным электроном через E_2 и E_2^*, то, считая эти состояния невырожденными, получаем для статистических сумм:

$$\left.\begin{aligned} Z_1 &= \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1^*}{kT}\right),\\ Z_2 &= \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2^*}{kT}\right). \end{aligned}\right\} \tag{6.93}$$

По результатам уже упоминавшейся работы [37] можно также записать связь между концентрациями центров, находящихся в возбужденном состоянии, и полной

*) Строго говоря, согласно (6.16), мы должны были бы обозначить наши статистические суммы индексами 0 и 1. Однако удобнее использовать индексы 1 и 2, так как индекс 0 у нас всюду обозначает термодинамически равновесные величины.

концентрацией при данном зарядовом состоянии:

$$\frac{N_{t0}^{**}}{N_{t0}^{*}+N_{t0}^{**}}=\frac{1}{Z_1}\exp\left(\frac{E_1^*}{kT}\right),\quad \frac{n_{t0}^{*}}{n_{t0}+n_{t0}^{*}}=\frac{1}{Z_2}\exp\left(-\frac{E_2^*}{kT}\right). \tag{6.94}$$

Тогда, определяя энергетические уровни возбужденных состояний следующими уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} E_t^* &= -kT\ln\frac{\exp\left(\dfrac{E_{t2}^*}{kT}\right)}{Z_1}=E_2^*+kT\ln Z_1,\\ E_t^{**} &= kT\ln\frac{\exp\left(-\dfrac{E_{t1}^*}{kT}\right)}{Z_2}=-E_1^*-kT\ln Z_2,\end{aligned}\right\} \tag{6.95}$$

получаем соотношения (6.94) в следующем виде:

$$\frac{N_{t0}^{**}}{N_{t0}^{*}+N_{t0}^{**}}=\exp\left(\frac{E_t-E_t^*}{kT}\right),\quad \frac{n_{t0}^{*}}{n_{t0}+n_{t_0}^{*}}=\exp\left(\frac{E_t^{**}-E_t}{kT}\right). \tag{6.96}$$

Наконец, из выражений (6.90), (6.91) и (6.96) можно определить равновесные концентрации центров, находящихся в каждом из четырех возможных состояний. Если предполагать, что энергетические расстояния от возбужденных уровней до основного много больше kT, то равновесные поверхностные концентрации выражаются весьма просто:

$$\left.\begin{aligned} n_{t0} &= \frac{N_t}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)},\\ n_{t0}^* &= \frac{N_t\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-\varepsilon_t^*}{kT}\right)}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)},\\ N_{t0}^* &= \frac{N_t\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)},\\ N_{t0}^{**} &= \frac{N_t\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t^{**}-\varepsilon_t}{kT}\right)}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t-q\varphi_S}{kT}\right)}.\end{aligned}\right\} \tag{6.97}$$

Отсюда для поверхностного заряда центров такого типа получаем:

$$q\left(n_{t0}+n_{t0}^{*}\right)=Q_{\text{пов}}=qN_t\frac{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_t-\varepsilon_t^{*}}{kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon-q\varphi_S}{kT}\right)}. \qquad (6.98)$$

Рассмотренные ранее усложнения статистики рекомбинационного процесса на поверхности полупроводника были связаны только с усложненностью энергетического спектра поверхностных рекомбинационных центров. Рассчитывая скорости захвата, мы всегда считали, что центр, захвативший, например, электрон на данный уровень, может немедленно захватить дырку, завершив таким образом акт рекомбинации. Легко видеть, что в принципе возможны более сложные ситуации, когда после захвата электрона из зоны проводимости должно пройти некоторое время, которое мы назовем *временем закрепления* электрона в центре, прежде чем последний будет готов к захвату дырки. Очевидно, что в тех случаях, когда «время закрепления» не будет пренебрежимо мало по сравнению с временем обратного теплового выброса электрона или временем захвата дырки, его существование должно сказаться на статистике рекомбинационного процесса.

Прежде чем перейти к рассмотрению последней, остановимся коротко на физическом смысле понятия «времени закрепления» носителя заряда в центре. Для этого нам придется коснуться и физического смысла введенных ранее понятий эффективных сечений захвата.

Представляется довольно очевидным, что самую грубую оценку сечения захвата электрона или дырки дефектом кристалла можно получить, приняв, что оно определяется геометрическими размерами самого дефекта. Для точечных объемных или поверхностных дефектов, каковыми являются атомы примесей, пустые узлы, атомы в междоузлиях и т. п., геометрическое сечение захвата получается тогда порядка 10^{-16} *см*^{2}.

Основным фактором, затрудняющим захват, даже при прямом попадании носителя заряда в дефект, является необходимость удовлетворения закона сохранения энер-

гии при безызлучательном переходе. При захвате в едином акте выделяется и должна быть передана решетке кристалла разность энергий носителя заряда в свободном и захваченном состоянии. В случае глубоко расположенных уровней захвата или рекомбинации эта энергия близка к половине ширины запрещенной зоны в полупроводнике, т. е. составляет величину, близкую к 0,3 и 0,5 *эв* в германии и кремнии, соответственно. Поскольку решетке эта энергия может быть передана в виде фононов, энергия которых в десять — двадцать раз меньше, а вероятность одновременного излучения больших количеств фононов мала, то эффективные сечения захвата уменьшаются до величины порядка 10^{-22} *см*^{2} [38].

В работах Н. Мотта и Р. Герни [М7] и Ф. Зейтца [М8] были сделаны первые попытки качественного рассмотрения безызлучательного захвата с других позиций — локального взаимодействия захватываемого носителя заряда с небольшой группой ионов решетки, которым первоначально и передается избыточная энергия. Более детальное и уже количественное развитие этих представлений было осуществлено в работах Э. И. Адировича [М9]. При этом было показано, что передача избыточной энергии захватываемого носителя заряда решетке осуществляется уже в целой серии однофононных процессов путем переходов между уровнями квантовой системы дефект — захватываемый носитель заряда. Необходимо отметить, однако, что основой модели, рассчитанной Э. И. Адировичем, является электрический двойной слой, образованный положительными и отрицательными ионами кристалла, ближайшими к рассматриваемому дефекту. Поэтому такое рассмотрение неприменимо к моноатомным полупроводникам, каковыми являются германий и кремний.

Хотя очевидные соображения о роли кулоновского взаимодействия между заряженным центром и носителем заряда противоположного знака высказывались много ранее, детальный расчет эффективного сечения захвата для этого случая был впервые проведен М. Лэксом [39]. Основная физическая идея, положенная в основу этого расчета, заключается в следующем. Квантовая система заряженный центр — электрон, помимо основного уровня

захвата, имеет целый набор возбужденных уровней, расположенных в запрещенной зоне между дном зоны проводимости и основным уровнем захвата. Существование этой системы возбужденных уровней открывает возможность каскадного «процесса захвата», в котором электрон переходит с данного возбужденного уровня на соседний с излучением или поглощением только одного фонона. Таким образом, основная трудность безызлучательного захвата — передача решетке избытка энергии захватываемой частицы, снимается полностью, если только каскад возбужденных уровней содержит достаточно большое их количество.

Классической аналогией каскадного процесса захвата является движение электрона по спирали вокруг центра захвата, с переходом на каждый следующий виток спирали за счет актов рассеяния на оптических и акустических фононах. М. Лэксом было показано, что набор возбужденных уровней при кулоновском взаимодействии содержит достаточно большое их количество, для того чтобы каскадный процесс переходов по возбужденным уровням мог осуществляться при комнатных температурах за счет оптических фононов и междолинных столкновений, а в области низких температур за счет акустических фононов. Температурная зависимость сечения захвата, предсказываемая этой теорией, соответствует росту эффективных сечений захвата пропорционально T^{-4} для комнатных температур и пропорционально T^{-2} для низких температур.

Очевидно, что рассмотренный случай кулоновского взаимодействия центра захвата и носителя заряда другого знака не исчерпывает всех возможностей. В действительности имеют место взаимодействия и с нейтральным центром и с центром, имеющим одноименный заряд, когда кулоновское взаимодействие будет мешать захвату.

Особенно важным является случай нейтрального центра, так как, помимо собственно захвата, он имеет принципиальное значение для понимания элементарных актов рекомбинации. Пусть большое значение сечения захвата для одного из типов носителей заряда объясняется кулоновским взаимодействием. Тогда необходимо объяснить

сравнимую величину сечения захвата для другого типа носителей заряда, когда взаимодействие происходит с нейтральным центром. В цитированной работе М. Лэкса [39] дана попытка полуколичественной оценки и этого случая, исходя из предположения о поляризационном взаимодействии центра с налетающим на него носителем заряда. При большой поляризуемости центра можно, казалось бы, ожидать, что индуцированная поляризация центра в электрическом поле налетающего носителя заряда обеспечит достаточно сильное взаимодействие, которое может объяснить наблюдаемые на опыте величины эффективных сечений захвата.

Выполненные в дальнейшем более детальные расчеты [40] показали, однако, недостаточную обоснованность и самого предположения и основанных на нем расчетов. Оказалось, что взаимодействию за счет индуцированной поляризации, в случае центров с глубокими уровнями, типичном для рекомбинационных центров, соответствует весьма небольшое количество возбужденных уровней (один-два), которые не могут обеспечить каскадного процесса с излучением одиночных фононов.

Полученные к тому времени автором с сотрудниками [М10] экспериментальные результаты об определяющей роли полярной молекулы воды в формировании поверхностного центра рекомбинации на германии явились основой для расчета другой модели рекомбинационного центра, обладающего постоянным дипольным моментом. Результаты расчетов этой модели, выполненные Ю. А. Курским [40], оказались весьма обнадеживающими. Выяснилось, что при таком характере взаимодействия имеется практически непрерывный спектр возбужденных уровней, а дипольный потенциал обеспечивает дальнодействие, достаточное для объяснения относительно больших сечений захвата на возбужденные уровни.

Рассмотренные соображения являются только первыми шагами теории элементарных актов захвата, которые далеко еще не исчерпывают проблему. Однако на их основе легко увидеть физический смысл введенного выше понятия «времени закрепления» захваченного носителя заряда в центре, которое в этом случае равно времени

пребывания захваченного носителя заряда на всех возбужденных уровнях каскада.

После этих предварительных замечаний рассмотрим статистику рекомбинации для уже упоминавшейся простейшей модели однозарядного поверхностного центра рекомбинации, имеющего, помимо основного уровня E_t, два возбужденных уровня E_t^* и E_t^{**} для захвата электрона и дырки, соответственно [41]. В этой модели мы заменяем для простоты время закрепления захваченного носителя заряда в центре временем его пребывания на самом высшем возбужденном уровне. На рис. 6.2 (см. выше) показаны усредненные по состояниям в зоне проводимости и в валентной зоне вероятности захвата электрона и дырки на возбужденные уровни и теплового выброса из них, а также вероятности внутренних переходов между основным и возбужденными уровнями.

Скорость захвата электронов из зоны проводимости на возбужденные уровни центров рекомбинации, не захвативших электрон, при обозначениях концентраций, введенных в предыдущем разделе, будет равна:

$$U_n = C_n N_t^* n_S - B_n^* n_t^*. \tag{6.99}$$

Условие детального равновесия позволяет исключить константу теплового выброса B_n^*, выразив ее через вероятность захвата C_n на возбужденный уровень:

$$B_n = C_n n_{S0} \frac{N_{t0}^*}{n_{t0}^*} = C_n n_1^*. \tag{6.100}$$

Величина n_1^* вводится вполне аналогично ранее введенной соотношением (6.18) величине n_1 и подобно ей равна поверхностной концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми на поверхности совпадает с возбужденным уровнем для захвата электрона E_t^*. Действительно, из (6.97) следует:

$$n_1^* = n_{S0} \frac{N_{t0}^*}{n_{t0}^*} = n_i \exp\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right) \frac{\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right)}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon_t - \varepsilon_t^*}{kT}\right)} = n_i \exp\left(\frac{\varepsilon_t^*}{kT}\right).$$

Скорость перехода электронов и возбужденных уровней на основной уровень центра определяется соотношением:

$$U'_n = r_n n_t^* - g_n n_t, \tag{6.101}$$

где константу обратных переходов g_n опять-таки можно выразить через вероятность прямого перехода r_n:

$$g_n = r_n \frac{n_{t0}^*}{n_{t0}} = r_n \exp\left(\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_t^*}{kT}\right) = r_n \frac{n_1}{n_1^*}. \tag{6.102}$$

Результирующая скорость изменения заполнения возбужденных уровней центра представляет собой разность скоростей обмена электронами с зоной проводимости и основным уровнем центра:

$$\frac{dn_t^*}{dt} = U_n - U'_n = C_n\left(N_t^* n_S - n_1^* n_t^*\right) - r_n\left(n_t^* - \frac{n_1}{n_1^*} n_t\right). \tag{6.103}$$

В стационарных условиях степень заполнения возбужденных уровней центров не должна изменяться со временем, и из уравнения (6.103) может быть определена стационарная концентрация центров, захвативших электрон на свой возбужденный уровень:

$$n_t^* = \frac{C_n N_t^* n_S + r_n \frac{n_1}{n_1^*} n_t}{C_n n_1^* + r_n}. \tag{6.104}$$

Подставляя эту величину в уравнение (6.99), определяем скорость ухода электронов из зоны проводимости на возбужденные уровни центров в следующем виде:

$$U_n = C_n r_n \frac{N_t^* n_S - n_1 n_t}{C_n n_1^* + r_n}. \tag{6.105}$$

Скорость захвата дырок из валентной зоны на возбужденные уровни центра рекомбинации для захвата дырок выражается уравнением:

$$U_p = C_p n_t p_S - B_p N_t^{**}. \tag{6.106}$$

Рассматривая вполне аналогично степень заполнения дырками возбужденных уровней центров для захвата

дырок, получаем выражение для скорости ухода дырок из валентной зоны в следующем конечном виде:

$$U_p = C_p r_p \frac{n_t p_S - N_t^* p_1}{C_p p_1^{**} + r_p}, \qquad (6.107)$$

где величина p_1^{**} равна поверхностной концентрации дырок в валентной зоне, когда уровень Ферми на поверхности совпадает с возбужденным уровнем для захвата дырки E_t^{**}:

$$p_1^{**} = p_{S0} \frac{n_{t0}}{N_{t0}^{**}} =$$
$$= n_i \exp\left(-\frac{q\varphi_S}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_t^{**} - \varepsilon_t}{kT}\right) =$$
$$= n_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_t^{**}}{kT}\right). \qquad (6.108)$$

В стационарных условиях скорости ухода электронов из зоны проводимости и дырок из валентной зоны должны быть равны между собой. Приравнивая выражения (6.105) и (6.107), мы получаем уравнение, которое связывает величины N_t^* и n_t. Для определения каждой из этих величин необходимо еще одно уравнение, в качестве которого можно использовать соотношение (6.90), которое суммирует все возможные состояния центров:

$$N_t = n_t + n_t^* + N_t^* + N_t^{**}.$$

В эту формулу, помимо подлежащих определению величин, входят только уже найденные нами из условий стационарности заполнения возбужденных уровней концентрации n_t^* и N_t^{**}. Таким образом, задача нахождения стационарных концентраций различных состояний рекомбинационных центров решается до конца. Ввиду громоздкости получающихся выражений для n_t и N_t^*, мы их приводить не будем и выпишем только результат их подстановки в уравнения (6.105) или (6.107). При этом мы получаем общее выражение для темпа поверхностной

рекомбинации в виде:

$$U_S = \frac{N_t \alpha'_p \alpha'_n (n_S p_S - n_i^2)}{\alpha'_p (p_S + p_1) + \alpha'_n (n_S + n_1) + \alpha'_p \alpha'_n \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{r_n}\right)(n_S p_S - n_i^2)}. \tag{6.109}$$

Здесь

$$\alpha'_p = \frac{C_p r_p}{C_p \overset{**}{p} + r_p}, \quad \alpha'_n = \frac{C_n r_n}{C_n \overset{*}{n}_1 + r_n} \tag{6.110}$$

и, кроме того, в соответствии с предположением, использованным при получении соотношений (6.97), что энергетические расстояния между каждым из возбужденных уровней и основным много больше kT, мы принимали

$$\frac{n_1 + \overset{*}{n}_1}{\overset{*}{n}_1} \approx \frac{p_1 + \overset{**}{p}_1}{\overset{**}{p}_1} \approx 1.$$

Прежде всего, формула (6.109) отличается от формулы (6.58) для простых рекомбинационных центров наличием третьего слагаемого в знаменателе, которое может иметь существенное значение при больших уровнях инъекции.

В случае же малых уровней инъекции и отсутствия захвата на объемных центрах ($\Delta p = \Delta n$) (6.109) упрощается:

$$U_S = \frac{N_t \alpha'_p \alpha'_n (n_0 + p_0) \Delta p}{\alpha'_p (p_S + p_1) + \alpha'_n (n_S + n_1)} \equiv S \Delta p \Big|_{x=l}, \tag{6.111}$$

так что выражение для скорости поверхностной рекомбинации приобретает вид, вполне аналогичный (6.59). Соответственно и выражение для скорости поверхностной рекомбинации как функции поверхностного потенциала имеет вид, подобный (6.63):

$$S = \frac{N_t (\alpha_n \alpha_p)^{1/2} \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^{-1})}{\operatorname{ch} \frac{q(\varphi_S - \xi')}{kT} + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi'}{kT}\right)}, \tag{6.112}$$

где

$$\frac{q\xi'}{kT} = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\alpha'_p}{\alpha'_n}\right) = \frac{1}{2} \ln\left[\frac{C_p r_p}{C_n r_n} \, \frac{C_n \overset{*}{n}_1 + r_n}{C_p \overset{**}{p}_1 + r_p}\right]. \tag{6.113}$$

Из соотношений (6.110) легко получить условия, при которых вероятности захвата α'_n и α'_p перестают зависеть от вероятностей внутренних переходов:

$$r_p \gg C_p p_1^{**}, \quad r_n \gg C_n n_1^{*}. \tag{6.114}$$

Так как «времена закрепления» захваченных носителей заряда в центре рекомбинации равны обратным вероятностям перехода с возбужденных уровней на основной, то при выполнении неравенств (6.114) статистика рекомбинации переходит в более простую форму, не учитывающую конечность «времен закрепления». Если принять для вероятностей захвата на возбужденные уровни центра C_n и C_p значения порядка $(10^{-8} \div 10^{-9})$ *см*^{3}/*сек*, что, как дальше будет видно, хорошо соответствует экспериментальным данным, а для величин n_1^* и p_1^{**}, характеризующих энергетические положения возбужденных уровней, значения порядка 10^{18} *см*$^{-3}$, то условия (6.114) сводятся к требованиям:

$$r_p,\ r_n \gg (10^9 \div 10^{10})\ сек^{-1}. \tag{6.115}$$

Это означает, что временами закрепления захваченных носителей заряда в центре рекомбинации можно пренебрегать тогда, когда они значительно меньше $(10^{-9} \div 10^{-10})$ *сек*. Если же времена закрепления не столь малы, что вполне вероятно, то их влияние может приводить к весьма своеобразным зависимостям скорости поверхностной рекомбинации от уровня инъекции и температуры.

В частности, поскольку вероятности внутренних переходов должны экспоненциально зависеть от температуры, можно ожидать, в соответствии с соотношениями (6.110), экспоненциальной температурной зависимости обоих или одного из сечений захвата.

Как упоминалось ранее, теория каскадного процесса захвата предсказывает степенную температурную зависимость сечений захвата. В дальнейшем мы увидим, что экспериментальные данные о температурной зависимости скорости поверхностной рекомбинации свидетель-

ствуют об экспоненциальной температурной зависимости отношения сечений захвата дырки и электрона, а из некоторых других экспериментов следует такая же зависимость одного из сечений захвата.

е) Стационарная фотопроводимость тонкой пластины полупроводника и понятие эффективного времени жизни избыточных носителей заряда. Стационарная концентрация избыточных носителей заряда, при отсутствии явлений захвата, очевидно, может быть представлена в виде произведения числа пар носителей заряда, генерируемых в единицу времени в единице объема, на среднее время их существования в полупроводнике до рекомбинации. В образце полупроводника достаточно больших размеров, где рекомбинацией посредством поверхностных центров можно пренебречь, стационарная фотопроводимость, соответственно, должна быть пропорциональна объемному времени жизни избыточных носителей заряда.

В. Шокли, который ввел само понятие скорости поверхностной рекомбинации, показал, что его использование позволяет определить некоторую комбинированную величину, играющую роль эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в образцах полупроводника относительно малых размеров [M5].

Рассмотрим задачу о расчете величины стационарной фотопроводимости тонкой пластины полупроводника, которая, как мы увидим в дальнейшем, имеет для нас и самостоятельный интерес. Введем ряд упрощающих задачу предположений. Во-первых, как уже отмечалось, будем предполагать, что захват носителей заряда отсутствует, так что избыточные концентрации электронов и дырок в объеме равны друг другу, а, следовательно, их объемные времена жизни равны объемному рекомбинационному времени жизни $\tau_{об}$. Предположим также, что при малой толщине пластины, $d \ll L$, где $L = \sqrt{D\tau_{об}}$ — длина диффузионного смещения, два других размера пластины достаточно велики для того, чтобы задачу можно было считать одномерной. Наконец, будем предполагать, что коэффициент поглощения возбуждающего света весьма велик ($\varkappa \to \infty$), так что все поглощение имеет место непосредственно на освещаемой поверхности полупроводника.

При сделанных предположениях, ранее введенная система уравнений (6.45), описывающая нашу задачу, существенно упрощается.

Прежде всего, отпадает необходимость в использовании уравнения Пуассона, так как применение понятия скорости поверхностной рекомбинации позволяет нам не учитывать в явном виде изменение электростатического потенциала в приповерхностных слоях пространственного заряда в пластине.

Далее, равенство избыточных концентраций носителей заряда и их объемных времен жизни позволяет ограничиться только одним уравнением непрерывности, которое в одномерном случае приобретает следующий простой вид:

$$D\frac{d^2(\Delta p)}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_{об}} = 0, \tag{6.116}$$

где D — коэффициент биполярной диффузии.

Граничные условия нашей задачи записываются в виде двух соотношений:

$$\left.\begin{aligned} -D\left|\frac{d(\Delta p)}{dx}\right|_{x=0} &= \\ = J_0 - S_1\Delta p(0) &\text{ на освещенной поверхности,} \\ -D\left|\frac{d(\Delta p)}{dx}\right|_{x=d} &= \\ = S_2\Delta p(d) &\text{ на неосвещенной поверхности,} \end{aligned}\right\} \tag{6.117}$$

где J_0 — скорость генерации избыточных носителей заряда светом.

Отметим, что в соответствии с определением понятия скорости поверхностной рекомбинации, граничные условия (6.117) относятся не к самим геометрическим поверхностям пластины, а к воображаемым границам приповерхностных областей пространственного заряда $x = 0 + l_1$ и $x = d - l_2$, отделяющим их от объема полупроводника.

Решение уравнения (6.116) ищем в форме:

$$\Delta p(x) = A\exp\left(\frac{x}{L}\right) + B\exp\left(-\frac{x}{L}\right). \tag{6.118}$$

Определяя константы интегрирования A и B из граничных условий, получаем закон распределения избыточных носителей заряда по толщине пластины в следующем виде:

$$\Delta p(x) = J_0 \frac{L}{D} \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{d-x}{L}\right) + \frac{S_2 L}{D} \operatorname{sh}\left(\frac{d-x}{L}\right)}{\left(1 + \frac{S_1 S_2 L^2}{D^2}\right) \operatorname{sh}\frac{d}{L} + \frac{(S_1 + S_2) L}{D} \operatorname{ch}\frac{d}{L}}. \quad (6.119)$$

Величина стационарной фотопроводимости образца может быть определена путем интегрирования избыточной концентрации носителей заряда по толщине:

$$\Delta G_{\text{ф}} = q(\mu_n + \mu_p)\frac{b}{l}\int_0^d \Delta p(x)\,dx. \quad (6.120)$$

Здесь b — ширина и l — длина пластины, которые по условию значительно больше ее толщины d.

Проведя интегрирования, получаем:

$$\Delta G_{\text{ф}} = q(\mu_n + \mu_p)\frac{b}{l} J_0 \tau_{\text{об}} \frac{\frac{S_2 L}{D}\left[\operatorname{ch}\left(\frac{d}{L}\right) - 1\right] + \operatorname{sh}\left(\frac{d}{L}\right)}{\left(1 + \frac{S_1 S_2 L^2}{D^2}\right)\operatorname{sh}\left(\frac{d}{L}\right) + (S_1 + S_2)\frac{L}{D}\operatorname{ch}\left(\frac{d}{l}\right)}. \quad (6.121)$$

Полученное нами решение подтверждает сформулированное выше утверждение, что стационарная фотопроводимость пропорциональна некоторой комбинированной величине $\tau_{\text{эфф}}$, заменяющей $\tau_{\text{об}}$ в обычном соотношении для стационарной фотопроводимости при пренебрежении поверхностной рекомбинацией:

$$\Delta G_{\text{ф}} = q(\mu_n + \mu_p)\frac{b}{l} J_0 \tau_{\text{эфф}}. \quad (6.122)$$

Выражение для $\tau_{\text{эфф}}$ можно существенно упростить, если, как было предположено, толщина образца d существенно меньше длины диффузионного смещения L. Разлагая

гиперболические функции по малому аргументу d/L и пренебрегая высшими членами разложения, получаем:

$$\tau_{эфф} \approx \frac{1}{2} \frac{d\,(dS_2 + 2D)}{S_1 S_2 d + (S_1 + S_2)\,D + \frac{D^2}{L^2}\,d}. \qquad (6.123)$$

Произведя деление многочленов, можно преобразовать (6.123) к виду:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} \approx \frac{1}{\tau_{об}} + \frac{S_1 + S_2}{d} + \frac{dS_2\,(S_1 - S_2) + DS_2 \frac{d^2}{L^2}}{2Dd + d^2 S_2}. \qquad (6.124)$$

Третье слагаемое в выражении (6.124) является малой поправкой, когда $S_1 = S_2 = S$; для этого случая соотношение (6.124) приобретает вид:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} \approx \frac{2S}{d} + \frac{1}{\tau_{об}} \frac{1}{1 + \frac{Sd}{2D}}. \qquad (6.125)$$

Во всем возможном диапазоне изменений величины скорости поверхностной рекомбинации ($0 \leqslant S \leqslant \infty$) выражение (6.125) с точностью до 1% совпадает с выражением *) [54]:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} \approx \frac{1}{\tau_{об}} + \frac{2S}{d}. \qquad (6.126)$$

Это последнее выражение обычно и используется на практике в качестве соотношения для эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в тонкой пластине полупроводника. В следующем параграфе мы увидим, что с достаточно хорошей степенью приближения релаксация избыточной проводимости в тонкой пластине полупроводника определяется константой, совпадающей с выражением (6.126) для эффективного времени жизни. Это обстоятельство существенно увеличивает практическую ценность понятия эффективного времени жизни, яв-

---

*) При $Sd/2D \ll 1$ это утверждение самоочевидно; при $Sd/2D \gg 1$ член с $\tau_{об}$ не играет никакой роли в обоих соотношениях; наконец, при $Sd/2D \approx 1$ получаем $2S/d \approx 4 \frac{L^2}{d^2} \frac{1}{\tau_{об}}$, откуда следует, что при $d/L \ll 1$ членом с $\tau_{об}$ также можно пренебречь.

ляющегося, таким образом, универсальной рекомбинационной константой образца малых размеров.

Отметим, наконец, что погрешности математических приближений, посредством которых мы преобразовали формулу (6.123) для случая тонкой пластины полупроводника к виду (6.126), оказываются существенно меньшими погрешностей экспериментального определения входящих в нее величин. Поэтому с экспериментальной точки зрения соотношение (6.126) является точным.

§ 7. Влияние поверхностных центров на релаксационные процессы в полупроводниках

а) Общее качественное рассмотрение вопроса. В самом общем случае в задаче о релаксации какой-либо величины, определяемой избыточными носителями заряда в полупроводнике, следует учитывать характер генерации избыточных носителей заряда в образце или закономерность их начального пространственного распределения, рекомбинацию избыточных носителей заряда в объеме и на поверхности образца и, наконец, их захват посредством объемных и поверхностных центров захвата.

Очевидно, что математические трудности решения такого рода общих задач чрезвычайно велики. Можно сказать, что пока, во всяком случае, такая постановка задачи и не имеет особого смысла, так как полученное решение содержало бы большое количество параметров, характеризующих многочисленные объемные и поверхностные центры, которые в большинстве случаев являются неизвестными. К счастью, релаксационные процессы, связанные с рекомбинацией и захватом, существенно различаются в ряде случаев как по своей относительной роли, так и по величинам их характеристических времен, что позволяет рассматривать их независимо друг от друга. Однако сама возможность такого раздельного рассмотрения предполагает ясное понимание роли каждого процесса в общей картине явления.

В связи с этим мы начнем рассмотрение роли поверхностных центров в релаксационных явлениях с общего качественного анализа вопроса, а затем проведем количественный расчет отдельных частных случаев. Мы

ограничимся рассмотрением влияния релаксационных процессов, обусловленных поверхностными центрами рекомбинации и захвата, на проводимость тонких образцов полупроводников. Этот выбор вызван тем, что до последнего времени релаксация именно проводимости исследовалась наиболее подробно экспериментально. В то же время и общие рассуждения, и даже некоторые из полученных соотношений могут быть использованы при изучении релаксации других величин, измеряемых экспериментально — работы выхода, поверхностной фото-ЭДС, емкости слоя приповерхностного пространственного заряда.

Рассмотрим, прежде всего, влияние характера генерации избыточных носителей заряда, и на примере трех весьма различных способов нарушения термодинамического равновесия в полупроводнике покажем, что возвращение к равновесному состоянию (или установление квазиравновесия) в принципе всегда включает три элементарных процесса: установление равновесия между носителями заряда в зоне и взаимодействующими с ней уровнями захвата, установление диффузионного распределения избыточных носителей заряда по образцу и установление равновесия между носителями заряда в разных зонах на поверхности и в объеме полупроводника.

Простейшим случаем нарушения термодинамического равновесия в полупроводнике является равномерная объемная генерация за счет, например, фотоактивного поглощения проникающего излучения. Будем считать для определенности, что длительность процесса генерации много меньше характеристического времени любого из трех перечисленных процессов возвращения к равновесному состоянию. В рамках приближения, соответствующего применению понятия скорости поверхностной рекомбинации, можно исключить из рассмотрения приповерхностные области пространственного заряда и считать начальное распределение избыточных носителей заряда в момент прекращения генерации равномерным.

Наличие в полупроводнике избыточных носителей заряда является стимулом для развития всех трех, указанных выше, процессов релаксации. Немедленное включение процесса объемной рекомбинации является при этом

самоочевидным. Рекомбинация посредством поверхностных центров, описываемая процессом вытекания избыточных электронно-дырочных пар через границу раздела объема полупроводника и области пространственного заряда, приводит к установлению градиентов концентраций носителей заряда в образце. Соответствующее диффузионное распределение устанавливается в образце за время, определяемое скоростью биполярной диффузии. Порядок его может быть оценен отношением толщины образца d к скорости диффузии $v_D = L/\tau_{\text{рек}}$. Для образцов, толщина которых значительно меньше длины диффузионного смещения L, это время составляет небольшую долю рекомбинационного времени жизни.

Напомним, что в критерий применимости понятия скорости поверхностной рекомбинации (6.61) входит отношение скоростей рекомбинационного и диффузионного потоков S/v_D и в эффективное время жизни избыточных носителей заряда в тонкой пластине (6.126) — ее толщина d. Оба эти обстоятельства отражают необходимость самосогласования процессов установления диффузионного распределения избыточных носителей заряда и рекомбинации посредством поверхностных центров.

Таким образом, мы приходим к выводу, что характеристическая константа процесса возвращения к равновесию в зонах тонкого образца полупроводника будет включать в себя время установления диффузионного распределения избыточных носителей заряда и определяться неким соотношением, в которое будет входить объемное время жизни, скорость поверхностной рекомбинации и размеры образца. Это соотношение будет нами получено в конце данного параграфа в предположении о пренебрежимости захватом избыточных носителей заряда как в объеме, так и на поверхности полупроводника. Как мы увидим в дальнейшем, во многих случаях такое предположение является вполне оправданным.

Однако в общем случае необходимо учитывать, что одновременно и, вообще говоря, взаимосвязанно с процессами возвращения к равновесию в обеих зонах идут и процессы установления равновесия между концентрацией носителей заряда в каждой из зон и на взаимодействующих с ней центрах захвата. Взаимосвязанность этих

процессов обусловлена тем, что сама возможность избыточного захвата обусловлена наличием термодинамически неравновесных носителей заряда в зонах, концентрации которых в каждый момент времени определяются рекомбинационным процессом.

Роль явлений захвата на поверхности в общем релаксационном процессе будет, очевидно, определяться отношением между концентрацией поверхностных центров захвата и общим количеством избыточных носителей заряда в образце, приходящихся на единицу его поверхности. Если это отношение для активных центров захвата много меньше единицы, то и абсолютная роль захвата будет мала.

Вторым важным фактором является соотношение релаксационных времен процессов захвата и рекомбинации. В случае, когда релаксационное время процесса захвата много меньше рекомбинационного времени, в каждый данный момент заполнение уровней захвата будет успевать изменяться в соответствии с избыточной концентрацией носителей заряда в зоне, определяемой процессом рекомбинации.

Если релаксационное время захвата, наоборот, много больше рекомбинационного времени, процессы захвата вообще не будут успевать развиваться в случае релаксации после мгновенного возбуждения. Однако эти процессы будут иметь место при установлении стационарного неравновесного состояния при длительном возбуждении, а обратные им процессы теплового выброса — при возвращении к равновесному состоянию после выключения такого возбуждения. Поскольку в этих последних случаях уже процесс рекомбинации всегда будет успевать приводить концентрации носителей заряда в обеих зонах к равновесию друг с другом, общее характеристическое время релаксации будет совпадать с временем установления равновесного или стационарного неравновесного заполнения центров захвата.

Наконец, третьим наиболее трудным для теоретического и экспериментального исследования случаем является близость абсолютных величин вкладов от процессов рекомбинации и захвата при близости их характеристических времен.

В следующем разделе этого параграфа мы рассмотрим кинетику процессов установления равновесного и стационарного неравновесного заполнения центров захвата и увидим, что эта задача не является простой даже при пренебрежении рекомбинацией. Сейчас же, в соответствии с намеченной программой, мы рассмотрим общую картину процесса рекомбинации при двух других, существенно отличных от рассмотренного, способах нарушения термодинамического равновесия в полупроводнике.

Одним из таких способов является *возбуждение сильно поглощаемым светом*, когда область генерации избыточных носителей заряда ограничена тонким поверхностным слоем, порядка или даже меньшим длины экранирования. Пространственная близость поверхностных центров рекомбинации и захвата к области генерации ставит их в особое положение, которое, казалось бы, должно принципиально сказаться на процессе релаксации. Более внимательный анализ приводит нас, однако, к заключению об отсутствии таких принципиальных особенностей, разумеется, если можно пользоваться понятием скорости поверхностной рекомбинации.

Дело заключается в том, что сама возможность осуществления избыточных актов рекомбинации и захвата поверхностными центрами связана с существованием вблизи поверхности неравновесных носителей заряда. А при их наличии будут возникать и диффузионные потоки избыточных носителей заряда от поверхности в объем полупроводника, что приведет к распространению области нарушения термодинамического равновесия на расстояние порядка длины диффузионного смещения. Таким образом, в случае тонкого образца ($d \lesssim L$) и резко неравномерной генерации по истечении того же времени установления диффузионного распределения, избыточные концентрации носителей заряда будут распределены практически однородно по всей толщине образца. Очевидно, что процесс релаксации при прочих равных условиях будет протекать в этом случае так же, как и в предыдущем.

Сказанное не означает, разумеется, что случаи равномерной объемной и поверхностной генерации не будут

различаться количественно. В следующей главе мы увидим, что при одинаковых скоростях генерации объемной генерации будет соответствовать более высокая стационарная фотопроводимость, т. е. более высокий уровень инъекции. Поскольку от уровня инъекции зависят практически все электронные процессы в полупроводниках, то и сравнение разных способов генерации должно производиться при одинаковых его значениях.

Вторым примером резко неоднородной генерации избыточных носителей заряда, имеющим, кроме того, и ряд других специфических особенностей, является случай *воздействия электрическим полем, нормальным к поверхности полупроводника.* Этот метод, получивший название *эффекта поля*, широко применяется в исследованиях поверхностных свойств полупроводников и поэтому представляет для нас особенный интерес [43, 44].

Сущность метода эффекта поля сводится к следующему. Если к конденсатору, одной из обкладок которого является образец полупроводника, приложить некоторую разность потенциалов, то в образец будет индуцирован заряд, равный произведению этой разности потенциалов на емкость конденсатора. Знак индуцированного заряда может быть, разумеется, различным, но через омический контакт к образцу резко выраженного типа проводимости могут протекать практически только основные для данного образца носители заряда *). Это значит, что индукция отрицательного заряда в образец, например, электронной проводимости осуществляется введением в него избыточных электронов, а индукция положительного заряда — выведением из него части равновесных электронов. Индуцированный заряд за время максвелловской релаксации окажется сосредоточенным вблизи поверхности полупроводника, экранируя его объем от проникновения в него внешнего электрического поля.

Таким образом, описанный случай нарушения термодинамического равновесия в полупроводнике имеет, на первый взгляд, две существенные особенности: во-пер-

*) Точнее говоря, при любом знаке индуцированного заряда в образец вводятся или выводятся носители заряда обоих типов в отношении, соответствующем отношению равновесных компонент тока в образце $\mu_n n_0/\mu_p p_0$.

вых, отклонение от равновесия возникает практически только в зоне основных для данного полупроводника носителей заряда; во-вторых, оно ограничено областью пространственного заряда, в пределах которой локализуется индуцированный заряд. Легко убедиться, однако, что и такой специфический способ нарушения термодинамического равновесия не вносит особо принципиальных изменений в характер релаксационного процесса установления квазиравновесного состояния в образце *) в общем случае, когда в релаксации участвуют процессы рекомбинации и захвата.

Очевидно, что в релаксации могут принимать участие только такие процессы, которые не нарушают условия экранировки объема полупроводника от проникновения в него внешнего электрического поля.

Рассмотрим эти процессы сначала для случая введения избыточных электронов в образец.

Первым из них является захват избыточных электронов на поверхностные уровни захвата, который безусловно не нарушает условия экранировки.

Вторым процессом, ведущим к установлению квазиравновесного состояния и не изменяющим условия экранировки, является рекомбинация посредством поверхностных центров рекомбинации. Если мы примем для простоты, что все введенные в образец избыточные электроны находятся непосредственно на его поверхности, то, согласно (6.57), темп поверхностной рекомбинации, дающий преобладание количества актов рекомбинации над количеством актов тепловой генерации, будет пропорционален разности

$$[(n_{S0}+\Delta n)\,p_{S0}-n_i^2]>0.$$

Здесь

$$\Delta n=\frac{Q_{\text{инд}}}{q}=\frac{C_k V}{q}$$

---

*) Под квазиравновесным состоянием здесь подразумевается состояние с продолжающимся действием внешнего поля. В отличие от предыдущих случаев, здесь не имеет смысла рассматривать кратковременное (по сравнению с релаксацией электронных процессов) действие возбуждения, так как введенный индукцией заряд будет выведен из образца при выключении поля с тем же временем максвелловской релаксации. В случае германия, например, оно в зависимости от условий лежит в пределах $10^{-7} \div 10^{-9}$ *сек.*

— количество индуцированных в образец электронов, приходящихся на единицу его поверхности, а n_{S0} и p_{S0} — равновесные поверхностные концентрации электронов и дырок до включения поперечного электрического поля V.

Преобладание рекомбинации над тепловой генерацией будет продолжаться до тех пор, пока на поверхности не установятся новые квазиравновесные концентрации $n_{S1} > n_{S0}$ и $p_{S1} < p_{S0}$ такие, что $\left(n_{S1}p_{S1} - n_i^2\right) = 0$. Отметим, что новая квазиравновесная величина поверхностного электростатического потенциала Y_{S1}, определяющая поверхностные концентрации n_{S1} и p_{S1}, может быть найдена в предположении об отсутствии захвата при помощи уравнения (2.21) из условия, что изменение заряда в слое пространственного заряда равно заряду, индуцированному в образец.

Наконец, третьим процессом, способствующим установлению квазиравновесного состояния, является биполярная диффузия электронно-дырочных пар из приповерхностной области пространственного заряда в объем полупроводника. Этот процесс также не нарушает условий экранировки, так как носители заряда уходят из области пространственного заряда парами, и приводит к распространению области нарушения термодинамического равновесия в глубь полупроводника на расстояние порядка длины диффузионного смещения.

В достаточно тонком образце избыточные пары носителей заряда за время установления диффузионного распределения распространятся по всему объему образца. Соответственно, вопреки первоначальному предположению в рекомбинационном процессе будут принимать участие как поверхностные, так и объемные рекомбинационные центры, а рекомбинационная константа будет определяться тем же, что и раньше, соотношением, включающим в себя объемное время жизни, скорость поверхностной рекомбинации и размеры образца.

Общая картина явления остается той же самой и в случае обратного знака индуцированного заряда, соответствующего выведению основных носителей заряда из образца. При этом за время максвелловской релаксации приповерхностная область будет обеднена основными носителями заряда, и экранировка будет осуществляться

нескомпенсированными донорами (или акцепторами в образце дырочной проводимости). Потом будут развиваться все три рассмотренных выше процесса, только в обратных направлениях. Находящиеся на уровне захвата электроны теперь не будут находиться в равновесии с уменьшенной концентрацией электронов в зоне проводимости. В результате акты теплового выброса будут преобладать над актами захвата, подставляя электроны в зону. Условие генерационно-рекомбинационного равновесия также оказывается нарушенным, и акты тепловой генерации будут преобладать над актами рекомбинации в соответствии с изменившимся знаком разности

$$\left[(n_{S0}-\Delta n)\,p_{S0}-n_i^2\right]<0.$$

Такое положение вещей будет продолжаться до тех пор, пока на поверхности не установятся новые квазиравновесные концентрации $n_{S1} < n_{S0}$ и $p_{S1} > p_{S0}$ такие, что

$$\left[n_{S1}p_{S1}-n_i^2\right]=0.$$

Наконец, за счет биполярной диффузии, на этот раз из объема к поверхности, область нарушения термодинамического равновесия (в этом случае так называемой экстракции) будет распространяться в глубь образца, захватывая его целиком, если его толщина $d \lesssim L$.

Таким образом, проведенные рассуждения показывают, что в рамках приближения, соответствующего использованию понятия скорости поверхностной рекомбинации, характер нарушения термодинамического равновесия в тонком образце полупроводника не оказывает определяющего влияния на последующий процесс релаксации. Конечно, это утверждение остается справедливым только при сопоставимых условиях нарушения равновесия, т. е. в первую очередь при одинаковых значениях результирующего уровня инъекции в объеме полупроводника.

Легко, например, видеть, что, в случае индукции электронов полем в образец электронной проводимости с резко выраженным слоем обогащения на поверхности, рекомбинационный процесс вообще не может играть сколько-нибудь заметной роли. При этом установлению квазиравновесного состояния соответствует исчезающе

малый уровень инъекции, поскольку равновесное количество дырок в слое пространственного заряда было весьма мало до включения поля, а следовательно, будет малым и абсолютное его изменение в ходе релаксации. В этом случае приповерхностный слой пространственного заряда эквивалентен полупроводнику только с одним типом носителей заряда, где генерационно-рекомбинационные процессы не играют заметной роли.

Очевидно, что чем ярче выражен тип проводимости образца в объеме, т. е. чем выше степень его легирования, чем ниже температура проведения эксперимента и чем шире запрещенная зона в полупроводнике, тем в меньшей мере необходим слой обогащения на поверхности, для того чтобы пренебречь ролью рекомбинационного процесса. Часто такое пренебрежение вполне законно и в случае слоев обеднения на поверхности, поскольку и при этом результирующий уровень инъекции избыточных носителей заряда в образце оказывается весьма малым.

Однако и при описанных условиях на поверхности, но при выведении из образца электронов в количестве, сравнимом с их общим количеством, нарушение термодинамического равновесия (уровень экстракции) будет достаточно большим и все приведенные выше рассуждения остаются в силе.

б) Кинетика процессов взаимодействия поверхностных центров захвата с носителями заряда одной из зон полупроводника. Непосредственное наблюдение релаксационных процессов, обусловленных захватом на поверхностные состояния, возможно, в соответствии со сказанным выше, в двух существенно различных случаях.

Во-первых, это случай, когда характеристическое время процесса захвата существенно превышает рекомбинационное время жизни избыточных носителей заряда в образце. При этом носители заряда в зонах находятся в равновесии друг с другом, а наблюдаемый релаксационный процесс связан с установлением равновесия или квазиравновесия между поверхностными уровнями захвата и носителями заряда в одной из зон. Установлению стационарного неравновесного состояния соответствует релаксационный процесс, имеющий место при включении

и последующем действии дополнительного возбуждения, например за счет фотоактивного поглощения света. При этом более быстрый рекомбинационный процесс успевает приводить концентрации носителей заряда в зонах в равновесие друг с другом на любой стадии процесса захвата, так что, при отсутствии захвата в объеме, объемные избыточные концентрации всегда равны друг другу ($\Delta n = \Delta p$). Установление истинного равновесия имеет место при выключении дополнительной генерации, когда носители заряда в зонах как в объеме, так и на поверхности быстро приводятся рекомбинационным процессом к равновесию друг с другом $\left(n_S p_S = n_i^2\right)$, тогда как заполнение поверхностных центров захвата не находится еще в равновесии с поверхностной концентрацией носителей заряда в одной из зон.

Этой же ситуации соответствует и случай включения или выключения поперечного электрического поля при участии в процессе генерационно-рекомбинационного механизма, более быстрого, чем установление равновесного или квазиравновесного заполнения поверхностных центров захвата. При этом также носители заряда в зонах в объеме и на поверхности успевают приходить в равновесие друг с другом значительно быстрее, чем достигается равновесие между одной из зон и поверхностными центрами захвата.

Вторым, физически отличным случаем является описанный в конце предыдущего раздела случай, когда ролью рекомбинационного процесса можно пренебречь. В этом случае соотношение между характеристическими временами обоих процессов может быть, разумеется, любым, а сама возможность экспериментального наблюдения процесса захвата обусловлена специфическим нарушением термодинамического равновесия, затрагивающим практически только одну зону.

Первый случай характерен для полупроводников с биполярной проводимостью, а второй — с монополярной проводимостью или специфическими поверхностными условиями, при которых область пространственного заряда эквивалентна монополярному полупроводнику.

Несмотря на существенное различие физических условий, соответствующих обоим случаям возможности

наблюдения процесса захвата, математическое описание кинетики этого процесса должно быть в основных чертах эквивалентным или, во всяком случае, очень близким, поскольку оно затрагивает взаимодействие центров захвата только с одной из зон. Общее уравнение, описывающее захват, например, электронов поверхностными центрами с концентрацией N_t, энергетическим положением уровня $\varepsilon_t = E_t - E_i$ и вероятностью захвата α_n, уже приводилось нами в предыдущем параграфе. Оно может быть записано в двух следующих эквивалентных видах:

$$\frac{dn_t}{dt} = \alpha_n N_t \left[n_S (1 - f_t) - n_1 f_t\right] = \alpha_n \left[n_S (N_t - n_t) - n_1 n_t\right]. \qquad (7.1)$$

Решение этого уравнения совместно с соответствующими начальными условиями полностью описывает кинетику процессов захвата. Рассмотрение общего случая представляет большие математические трудности, поэтому мы ограничимся только частными случаями малых и больших начальных отклонений от термодинамического равновесия. Для определенности будем проводить решения для случая резкого различия характеристических времен процессов захвата и рекомбинации.

Начальное условие, которое мы примем для определенности задачи, заключается в том, что поверхностная концентрация электронов в зоне проводимости n_S превышает равновесную и, соответственно, не находится в равновесии с количеством электронов n_t, локализованных на уровнях захвата. Поскольку, с другой стороны, носители заряда в обеих зонах быстро успевают приходить к равновесию друг с другом за счет рекомбинационного процесса, поверхностная проводимость является однозначной функцией квазиравновесного значения поверхностного электростатического потенциала Y_S, в свою очередь определяемого поверхностным зарядом. Это условие соответствует, таким образом, включению возбуждающего света или поперечного электрического поля, обогащающего поверхность полупроводника теми носителями заряда, которые взаимодействуют с поверхностными центрами захвата.

1. *Малое отклонение от термодинамически равновесных условий на поверхности.* Для определенности за-

дачи будем рассматривать случай включения поперечного поля, т. е. считать, что в результате релаксационного процесса система приходит к термодинамически равновесному состоянию.

Мгновенные значения концентраций n_t и n_S мы можем выразить через термодинамически равновесные величины $n_{t\infty}$ и $n_{S\infty}$, которые установятся после завершения релаксационного процесса *), соотношениями [45]:

$$n_t = n_{t\infty} - \Delta n_t, \quad n_S = n_{S\infty} + \Delta n_S. \tag{7.2}$$

Здесь Δn_t и Δn_S являются малыми величинами, так что их можно представить первыми членами разложений соотношений (2.3) и (2.20) по малому изменению поверхностного электростатического потенциала:

$$\Delta n_t = n_i \mathscr{L}_D \left.\frac{dF(Y_S, \lambda)}{dY_S}\right|_\infty \Delta Y_S, \quad \Delta n_S = \left.\frac{dn_S}{dY_S}\right|_\infty \Delta Y_S. \tag{7.3}$$

Изменение поверхностной проводимости можно представить аналогичным образом:

$$\Delta G_S = \left.\frac{dG_S}{dY_S}\right|_\infty \Delta Y_S, \tag{7.4}$$

и с помощью соотношения (7.4) выразить величины Δn_t и Δn_S через ΔG_S:

$$\Delta n_t = n_i \mathscr{L}_D \frac{\left.\frac{dF}{dY_S}\right|_\infty}{\left.\frac{dG_S}{dY_S}\right|_\infty} \Delta G_S, \quad \Delta n_S = \frac{\left.\frac{dn_S}{dY_S}\right|_\infty}{\left.\frac{dG_S}{dY_S}\right|_\infty} \Delta G_S. \tag{7.5}$$

Подставляя выражение (7.2) в уравнение (7.1) и используя при этом (7.5) и очевидное соотношение для случая термодинамического равновесия:

$$\frac{dn_{t\infty}}{dt} = \alpha_n [n_{S\infty}(N_t - n_{t\infty}) - n_1 n_{t\infty}] = 0, \tag{7.6}$$

*) В случае релаксации системы к стационарному неравновесному состоянию после включения света, стационарные концентрации $n_{t\infty}$ и n_{S_∞} не являются равновесными, а функция F и поверхностная проводимость G_S зависят еще и от уровня инъекции δ.

получаем, пренебрегая членом второго порядка малости $\Delta n_S \Delta n_t$,

$$\frac{d(\Delta G_S)}{dt} = -\alpha_n \left[\frac{(N_t - n_{t\infty})}{\mathscr{L}_D} \frac{n_{S\infty}}{n_i \left.\frac{dF}{dY_S}\right|_\infty} + n_{S\infty} + n_1 \right] \Delta G_S. \quad (7.7)$$

Интегрирование этого уравнения дает экспоненциальное затухание изменения поверхностной проводимости со временем:

$$\Delta G_S = \Delta G_{S0} e^{-t/\tau_{захв}}, \quad (7.8)$$

где ΔG_{S0} — начальное изменение проводимости (по отношению к конечной ее величине), а характеристическая константа релаксационного процесса

$$\tau_{захв} = \frac{1}{\alpha_n \left[\frac{(N_t - n_{t\infty})}{\mathscr{L}_D} \frac{n_{S\infty}}{n_i \left.\frac{dF}{dY_S}\right|_\infty} + n_{S\infty} + n_1 \right]}. \quad (7.9)$$

Из общего выражения (7.9) легко получить частные выражения, соответствующие различным условиям на поверхности полупроводника.

При больших положительных значениях поверхностного электростатического потенциала, соответствующих слою обогащения на поверхности рассматриваемого образца электронной проводимости *):

$$n_i \left.\frac{dF}{dY_S}\right|_\infty \approx \frac{n_i}{2} \left[\lambda^{-1} e^{Y_S}\right]^{1/2} = \sqrt{n_i n_{S\infty}}. \quad (7.10)$$

Если степень обогащения поверхности электронами очень велика, то релаксационная константа будет весьма малой величиной, близкой к

$$\tau_{захв} \approx \frac{1}{\alpha_n n_{S\infty}}. \quad (7.11)$$

*) В случае установления стационарного неравновесного состояния после включения возбуждающего света здесь вместо λ^{-1} необходимо подставить сумму $(\lambda^{-1} + \delta)$.

При меньшей степени обогащения и наличии на поверхности большого количества незаполненных уровней, она может иметь значение:

$$\tau_{\text{захв}} \approx \frac{1}{\alpha_n \dfrac{N_t - n_{t\infty}}{\mathscr{L}_D} 2 \sqrt{\dfrac{n_{S\infty}}{n_i}}}. \qquad (7.12)$$

При отрицательных Y_S, соответствующих образованию слоя истощения,

$$n_i \frac{dF}{dY_S}\bigg|_\infty \approx \frac{n_i}{2} \left(\lambda^{-1} Y_S\right)^{1/2}, \qquad (7.13)$$

а релаксационная константа

$$\tau_{\text{захв}} \approx \frac{1}{\alpha_n \dfrac{N_t - n_{t\infty}}{\mathscr{L}_D} 2 \dfrac{n_{S\infty}}{n_i} \sqrt{\lambda^{-1} Y_S}}. \qquad (7.14)$$

Наконец, при больших отрицательных значениях Y_S, соответствующих слою инверсии на поверхности:

$$n_i \frac{dF}{dY_S}\bigg|_\infty \approx \frac{n_i}{2} \left(\lambda e^{-Y_S}\right)^{1/2} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{n_i n_{S\infty}}, \qquad (7.15)$$

и релаксационная константа

$$\tau_{\text{захв}} \approx \frac{1}{\alpha_n \left[\dfrac{(N_t - n_{t\infty})}{\mathscr{L}_D} \dfrac{2}{\lambda} \sqrt{\dfrac{n_{S\infty}}{n_i}} + n_{S\infty} + n_1\right]}. \qquad (7.16)$$

Поскольку величина $n_{S\infty}$ в этом случае очень мала, то преобладающим слагаемым в знаменателе (7.16) может стать величина n_1, так что

$$\tau_{\text{захв}} \approx \frac{1}{\alpha_n n_1}. \qquad (7.17)$$

Таким образом, в зависимости от конкретных условий на поверхности полупроводника, релаксационная константа процесса захвата может изменяться в весьма широком диапазоне значений, составляющем несколько порядков величины.

Вполне аналогичен ход решения релаксационной задачи в случае малого отклонения от равновесия и при

других начальных условиях. Так, например, в случае выключения возбуждающего света или поперечного электрического поля соотношения (7.2) принимают вид:

$$n_t = n_{t\infty} + \Delta n_t, \quad n_S = n_{S\infty} - \Delta n_S \tag{7.18}$$

и отражают тот факт, что в начальный момент времени концентрация n_t больше равновесной величины $n_{t\infty}$, а концентрация n_S меньше равновесной $n_{S\infty}$. Релаксационный процесс в этом случае состоит в уменьшении степени заполнения поверхностных центров электронами путем их теплового выброса в зону проводимости на поверхности.

Формально аналогичен ход решения задач и при пренебрежимости ролью рекомбинационного процесса [45]. Начальное условие в этом случае соответствует появлению в момент времени $t = 0$ в зоне проводимости в приповерхностном слое пространственного заряда избыточной концентрации электронов n'_0 *). В ходе релаксационного процесса происходит захват этих электронов или их части поверхностными центрами, так что в любой момент времени имеет место равенство

$$\Delta n' + \Delta n_t = 0 \quad \text{при} \quad t \geqslant 0. \tag{7.19}$$

При этом мгновенные значения концентраций могут быть выражены через конечные значения

$$n_t = n_{t\infty} - \Delta n_t, \quad n_S = n_{S\infty} + \Delta n_S, \quad n' = n'_\infty + \Delta n'. \tag{7.20}$$

Концентрации носителей заряда в области пространственного заряда в рассматриваемом случае не являются равновесными или квазиравновесными, и поэтому поверхностная проводимость не является функцией поверхностного электростатического потенциала. Поэтому мы не можем выразить через ее приращение все переменные задачи, подобно тому, как это было сделано ранее. Однако приращение Δn_S и Δn_t можно выразить через приращения поверхостного электростатического потенциала:

$$\Delta n_S = \left.\frac{dn_S}{dY_S}\right|_\infty \Delta Y_S, \quad \Delta n_t = n_i \mathscr{L}_D \left.\frac{dF}{dY_S}\right|_\infty \Delta Y_S, \tag{7.21}$$

*) Отметим, что n'_0 имеет размерность $1/см^2$.

а соотношение (7.19) позволяет заменить приращения Δn_t приращением $\Delta n'$. В результате получается уравнение для $\Delta n'$ в виде:

$$\frac{d(\Delta n')}{dt} = -\alpha_n \left[\frac{(N_t - n_{t\infty})}{\mathscr{L}_D} \frac{n_{S\infty}}{n_i \left. \frac{dF}{dY_S} \right|_\infty} + n_{S\infty} + n_1 \right] \Delta n', \quad (7.22)$$

вполне аналогичном уравнению (7.7). Анализ решения уравнения (7.22) приводит, разумеется, к тем же выражениям для релаксационной константы при различных состояниях поверхности полупроводника, за тем исключением, что случай слоя инверсии не может рассматриваться при этой постановке задачи, так как в этом случае рекомбинационным процессом пренебрегать нельзя.

2. *Случай большого отклонения от термодинамически равновесных условий на поверхности.* Весьма просто может быть проведен анализ начальной стадии релаксационного процесса в случае, когда поверхностные центры заполнены в состоянии равновесия, а затем практически нацело опустошаются в ходе релаксационного процесса. Этот случай, проанализированный в работе [46], соответствует выведению основных носителей из образца в результате приложения импульса поперечного электрического поля большой амплитуды. Поскольку при этом в начальной стадии релаксационного процесса как новая поверхностная концентрация электронов n_S, так и концентрация незаполненных поверхностных уровней $(N_t - n_t)$ малы, то первым членом в правой части (7.1) можно пренебречь по сравнению со вторым.

Тогда уравнение кинетики для начальной стадии процесса опустошения поверхностных центров захвата приобретает очень простой вид:

$$\frac{dn_t}{dt} = -\alpha_n n_1 n_t. \quad (7.23)$$

Интегрирование этого уравнения дает экспоненту с постоянной времени

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha_n n_1}, \quad (7.24)$$

которая и определяет начальную стадию процесса релаксации.

Величина n_1 непосредственно связана с энергетическим положением уровня захвата соотношением (6.18) или эквивалентным ему соотношением:

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right], \qquad (7.25)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и E_c — энергетическое положение дна зоны проводимости на поверхности.

Если учесть слабую температурную зависимость эффективной плотности состояний

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (7.26)$$

и известную температурную зависимость средней тепловой скорости электрона $\bar{v}_T$, входящей в вероятность захвата α_n, то зависимость произведения $\tau_1 N_c \bar{v}_T$ от $1/T$ должна представляться в полулогарифмическом масштабе прямой с наклоном, равным $(E_c - E_t)/k$.

При этом предполагается, что сечение захвата σ_n от температуры не зависит. Из принятого предположения о практически полном заполнении поверхностных центров в начальный момент релаксации ($N_t \approx n_{t0}$) следует, что начальный наклон зависимости $n_t(t)$ выражается соотношением:

$$\left.\frac{dn_t}{dt}\right|_0 = -\alpha_n n_1 N_t. \qquad (7.27)$$

так что температурная зависимость этой величины также позволяет определить энергетическое положение уровня захвата.

Наконец, концентрация центров захвата подсчитывается непосредственно при помощи соотношения:

$$\Delta n_t|_\infty \equiv \left.\frac{dn_t}{dt}\right|_0 \cdot \tau_1 = N_t. \qquad (7.28)$$

Порядок величины Δn_t, получаемой в эксперименте, позволяет оценить, насколько полно осуществлены условия перехода от точного уравнения (7.1) к приближенному (7.23). Действительно, если, например, степень заполнения поверхностных центров в результате действия

импульса поперечного поля уменьшилась незначительно, это означает, что квазиуровень Ферми, так же как и уровень Ферми, лежит существенно выше энергетического уровня центров захвата. При этом поверхностная концентрация $n_S \gg n_1$ и постоянная времени релаксационного процесса

$$\tau_1 \approx \frac{1}{\alpha_n n_S}, \tag{7.29}$$

а начальный наклон релаксационной кривой

$$\left.\frac{dn_t}{dt}\right|_0 = -\alpha_n N_t n_1. \tag{7.30}$$

Тогда величина

$$\Delta n_t|_\infty = N_t \frac{n_1}{n_S} \ll N_t. \tag{7.31}$$

Таким образом, релаксационный сигнал в этом случае будет много меньше, чем в предыдущем, что и позволяет отличить их друг от друга.

В заключение отметим, что при обратной ситуации на поверхности, т. е. при наличии практически пустых поверхностных центров, которые заполняются в результате воздействия импульсом поперечного поля, уравнение кинетики для начальной стадии процесса будет:

$$\frac{dn_t}{dt} = \alpha_n n_{S0} N_t. \tag{7.32}$$

Решение этого уравнения не дает экспоненту. Однако, если величина импульса достаточна для того, чтобы заполнить поверхностные центры, так что амплитуда релаксационного сигнала $\Delta n_\infty = N_t$, то можно ввести релаксационную константу начальной стадии процесса соотношением:

$$\tau_{\text{нач}} \equiv \frac{\Delta n_{t\,\infty}}{\left.\frac{dn_t}{dt}\right|_{t=0}} \approx \frac{N_t}{\alpha_n n_{S\,0} N_t} = \frac{1}{\alpha_n n_{S0}}, \tag{7.33}$$

где n_{S0} — полная концентрация электронов в зоне проводимости на поверхности в первый момент после приложения импульса поперечного поля. Этому процессу

должно соответствовать уменьшение проводимости образца в ходе релаксации, в отличие от ранее рассмотренных случаев, где проводимость возрастает со временем вследствие опустошения поверхностных центров.

Рассмотренные частные случаи кинетики процессов взаимодействия поверхностных центров захвата с носителями заряда одной из зон полупроводника могут быть использованы для определения параметров центров захвата.

При этом непосредственно измеряемой в эксперименте величиной может быть, разумеется, не только проводимость образца, но и любая другая его характеристика, зависящая от соотношения между количеством свободных и захваченных на поверхностные состояния носителей заряда. В частности, это могут быть емкость приповерхностного слоя пространственного заряда или поверхностная фото-ЭДС, исследования кинетики изменения которых могут быть более удобны в экспериментальном отношении, чем исследования проводимости.

В заключение необходимо сделать одно общее замечание относительно интерпретации экспериментальных данных, связанных с исследованием кинетики процессов захвата или теплового выброса. Необходимо иметь в виду, что рассмотренные выше теоретические представления исходят из крайне упрощенной модели поверхности полупроводника. Уже из самых общих, априорных соображений о природе реальной поверхности полупроводника следует, что использовавшееся в этом разделе предположение о существовании на поверхности центров захвата одного типа с единственным дискретным энергетическим уровнем весьма маловероятно. В то же время спецификой кинетических исследований является то обстоятельство, что измеряемые при этом релаксационные времена зависят не только от энергетического положения уровня, но и от вероятностей захвата носителей заряда на него. Это означает, что в релаксационный процесс, во всяком случае на его начальных стадиях, могут быть вовлечены поверхностные уровни, расположенные весьма далеко от уровня или квазиуровня Ферми на поверхности, но обладающие большими сечениями захвата. В то же время в заключительной стадии релаксационного

процесса, безусловно, определяющую роль должны играть поверхностные уровни, расположенные вблизи уровня или квазиуровня Ферми на поверхности. Ввиду сказанного, тщательность и строгость анализа экспериментальных данных кинетических исследований имеет особо большое значение. Как мы увидим в дальнейшем, даже экспериментально установленное экспоненциальное изменение релаксационной константы с температурой на протяжении нескольких порядков ее величины, предсказываемое соотношением (7.24), не является гарантией участия в процессе одного дискретного уровня.

в) Релаксация избыточной проводимости в тонком образце полупроводника при пренебрежении явлениями захвата. В этом разделе будет рассмотрена релаксация избыточной проводимости в тонком образце полупроводника, когда она целиком определяется рекомбинацией электронно-дырочных пар, а явлениями захвата можно пренебречь. В соответствии с результатами общего качественного анализа релаксационных процессов в образцах полупроводников конечных размеров, можно оценить условия допустимости такого пренебрежения. Как отмечалось в начале параграфа, оно допустимо либо при малой концентрации активных центров захвата по сравнению с концентрацией избыточных электронно-дырочных пар, либо при резком различии релаксационных характеристик процессов рекомбинации и захвата. Если характеристическое время процесса много больше рекомбинационного времени жизни избыточных носителей заряда, то процесс захвата всегда можно исключить специальной постановкой эксперимента, выбрав длительность периода возбуждения, которая больше времени жизни, но много меньше характеристического времени процесса захвата. Процесс захвата, разумеется, всегда будет иметь место при обратном соотношении характеристических времен, однако при этом наблюдаемая на опыте релаксация будет определяться более медленным процессом, в данном случае — рекомбинационным. Более того, как уже отмечалось ранее, захват носителей заряда поверхностными центрами, в отличие от объемных, не может привести и к различию между концентрациями избыточных носителей заряда в образце. Исключением

являются приповерхностные области пространственного заряда, где концентрации избыточных носителей, разумеется, различны и при отсутствии захвата. Их распределение можно определить в предположении о постоянстве квазиуровней Ферми соотношениями (6.52).

На реальной поверхности многих полупроводников, в частности, как мы увидим в дальнейшем — германия и кремния, имеются две группы центров захвата, резко различающиеся величинами характеристических времен процессов взаимодействия с носителями заряда в зонах проводимости и валентной. Это — так называемые *быстрые поверхностные состояния*, характеристические времена которых, по крайней мере при комнатных температурах, обычно весьма малы, и *медленные поверхностные состояния* с относительно весьма большими характеристическими временами процесса захвата. Связь между характеристическими временами захвата на эти две группы поверхностных состояний и рекомбинационным временем, при определенных видах поверхностной обработки кристаллов германия и кремния, может быть описана следующим неравенством:

$$\tau_{\text{захв}}^{\text{медл}} \gg \tau_{\text{рек}} \gg \tau_{\text{захв}}^{\text{быстр}}. \qquad (7.34)$$

Под $\tau_{\text{рек}}$ здесь подразумевается эффективная рекомбинационная константа в образце конечных размеров, зависящая от объемного времени жизни, скорости поверхностной рекомбинации и размеров образца. Формула для нее будет получена ниже.

Если система поверхностных центров обеспечивает выполнение неравенства (7.34), а объемные центры захвата отсутствуют, то при выполнении дополнительного условия, ограничивающего длительность периода возбуждения:

$$\tau_{\text{захв}}^{\text{медл}} \gg t_{\text{возб}} > \tau_{\text{рек}}, \qquad (7.35)$$

релаксация избыточной проводимости будет определяться только рекомбинационным процессом.

Для того чтобы получить соотношение для эффективной рекомбинационной константы в образце полупроводника конечных размеров, рассмотрим простейший случай затухания избыточной проводимости в тонкой пластине

полупроводника при равномерном начальном распределении избыточной концентрации электронно-дырочных пар [47]. Использование понятия скорости поверхностной рекомбинации позволяет упростить задачу, исключив из рассмотрения приповерхностные области пространственного заряда.

Считая задачу одномерной, можно выразить релаксацию избыточной концентрации носителей заряда уравнением:

$$\frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} = D\frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial x^2} - \frac{\Delta p}{\tau_{об}}, \tag{7.36}$$

где D — коэффициент биполярной диффузии, а $\tau_{об}$ — объемное время жизни.

Граничными условиями задачи является равенство диффузионных потоков к поверхности темпу поверхностной рекомбинации, который выражается в виде произведения скорости поверхностной рекомбинации S на избыточную концентрацию носителей заряда в объеме пластины. Помещая начало координат в центре пластины полупроводника толщиной d, получаем:

$$-D\left.\frac{\partial(\Delta p)}{\partial x}\right|_{x=\pm\frac{d}{2}} = S\,\Delta p. \tag{7.37}$$

Решение уравнения (7.36), полученное методом разложения избыточной концентрации носителей заряда по собственным функциям, удовлетворяющим граничным условиям (7.37), будет:

$$\Delta p(x, t) = 4\,\Delta p_0 e^{-\frac{t}{\tau_{об}}} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\xi_i\frac{\pi}{2}\right)}{\xi_i\pi + \sin(\xi_i\pi)} \times \\ \times \exp\left(-\frac{\pi^2\xi_i^2 D}{d^2}t\right)\cos\left(\xi_i\frac{\pi x}{d}\right), \tag{7.38}$$

где собственные значения ξ_i являются положительными корнями характеристического уравнения:

$$\operatorname{ctg}\left(\xi\frac{\pi}{2}\right) - \frac{\xi\pi D}{Sd} = 0. \tag{7.39}$$

Избыточная удельная проводимость пластины полупроводника в направлении, перпендикулярном к ее толщине, будет равна:

$$\Delta G(t) = \frac{q(1+b)\mu_p}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \Delta p(x,\ t)\,dx = 8(\Delta p_0)\,q(1+b)\,\mu_p \times$$

$$\times e^{-\frac{t}{\tau_{об}}} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\xi_i \frac{\pi}{2}\right)}{\xi_i\pi\left(\xi_i\pi + \sin(\xi_i\pi)\right)} \exp\left[-\frac{\pi^2\xi_i^2 D}{d^2}\,t\right], \quad (7.40)$$

где μ_p — подвижность дырок, а $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок.

Согласно уравнению (7.40), затухание избыточной проводимости определяется суммой членов, являющихся функциями собственных значений ξ_i, которые зависят от S и d, в соответствии с уравнением (7.39). Нетрудно убедиться, что при любой величине скорости поверхностной рекомбинации у всех высших членов суммы в решении (7.40) значения амплитудных множителей существенно меньше, а показатели экспонент — больше, чем соответствующие величины у первого члена суммы. Вследствие этого, через относительно короткое время после выключения источника возбуждения, величины всех членов суммы станут пренебрежимо малыми по сравнению с первым членом. При этом затухание избыточной проводимости станет экспоненциальным с эффективной константой релаксации:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} = \frac{1}{\tau_{об}} + \frac{\xi_1^2\pi^2 D}{d^2}. \quad (7.41)$$

Решая уравнение (7.39) относительно ξ_1 и подставляя результат в (7.41), можно получить выражение для $\tau_{эфф}$ в тонкой пластине полупроводника.

Если скорость поверхностной рекомбинации мала, соответствуя условию:

$$S \ll \frac{2D}{d}, \quad (7.42)$$

то уравнение (7.39) может быть удовлетворено только при собственном значении $\xi_1 \ll 1$. При этом $\operatorname{ctg}\left(\xi_1 \frac{\pi}{2}\right)$ можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения. Подставляя полученное таким образом собственное значение ξ_1 в уравнение (7.41), получаем:

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + \frac{2S}{d}. \tag{7.43}$$

Полученное выражение совпадает с выражением для эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в тонкой пластине полупроводника (6.126), полученным при рассмотрении стационарной фотопроводимости. Необходимо отметить, однако, что если в стационарном случае выражение для эффективного времени жизни может быть с хорошей степенью точности представлено в такой форме при любых S, то релаксационная константа имеет вид, определяемый соотношением (7.43) только при малых S, ограниченных неравенством (7.42).

В случае больших значений скорости поверхностной рекомбинации, соответствующих условию

$$S \gg \frac{2D}{d}, \tag{7.44}$$

уравнение (7.39) может быть удовлетворено при собственном значении ξ_1, близком к единице. При этом эффективная константа релаксации перестает зависеть от скорости поверхностной рекомбинации:

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + \frac{\pi^2 D}{d^2}. \tag{7.45}$$

Физический смысл такого результата мы уже обсуждали ранее. Он означает, что фактически осуществляющееся количество актов рекомбинации на единице поверхности определяется не «пропускной способностью» поверхностных центров рекомбинации, а скоростью диффузии избыточных пар носителей заряда из объема полупроводника к его поверхности.

Можно думать, что в случаях, когда скорость поверхностной рекомбинации имеет величину, промежуточную между значениями, определенными условиями (7.42) и

(7.44), вносимый ею вклад в эффективную релаксационную константу будет лежать между обоими полученными значениями.

Соотношения (7.43) и (7.45) были получены нами для тонких пластин, не ограниченных по другим своим размерам. Более строгое рассмотрение вопроса показывает, что эти соотношения являются хорошим приближением уже в случае, когда толщина меньше ширины и длины пластины в 4—5 раз.

Однако часто приходится иметь дело с образцами типа брусков или нитей, у которых по крайней мере два размера, а иногда и все три близки между собой. Для определения эффективной релаксационной константы в этом случае необходимо решать трехмерную задачу с соответствующими граничными условиями на всех гранях образца. Решение уравнения

$$\frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial z^2}\right] - \frac{\Delta p}{\tau_{об}} \tag{7.46}$$

может быть представлено в виде произведения трех сумм того же вида, что и соотношение (7.38). Используя те же соображения относительно краткости первого неэкспоненциального периода релаксации, приходим к обобщенному выражению для эффективной константы релаксации следующего вида:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} \approx \frac{1}{\tau_{об}} + \pi^2 D\left(\frac{\xi_1^2}{d^2} + \frac{\eta_1^2}{b^2} + \frac{\varepsilon_1^2}{l^2}\right). \tag{7.47}$$

Собственные значения ξ_1, η_1 и ε_1 связаны с размерами образца d, b и l, значениями S_1, S_2, S_3 скоростей поверхностной рекомбинации на различных гранях и коэффициентом биполярной диффузии следующими характеристическими уравнениями:

$$\operatorname{ctg}\left(\xi_1 \frac{\pi}{2}\right) = \xi_1 \frac{\pi D}{S_1 d}, \quad \operatorname{ctg}\left(\eta_1 \frac{\pi}{2}\right) = \eta_1 \frac{\pi D}{S_2 b},$$
$$\operatorname{ctg}\left(\varepsilon_1 \frac{\pi}{2}\right) = \varepsilon_1 \frac{\pi D}{S_3 l}. \tag{7.48}$$

Как и раньше, можно написать выражение для $1/\tau_{эфф}$ в прямоугольном бруске при малых значениях S в

следующем виде:

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + \frac{2S_1}{d} + \frac{2S_2}{b} + \frac{2S_3}{l}. \qquad (7.49)$$

Чаще всего встречается случай длинного, но тонкого бруска, у которого скорости поверхностной рекомбинации на больших гранях одинаковы, а рекомбинацией на малых можно пренебречь. Тогда эффективная релаксационная константа будет:

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + 2S\left(\frac{1}{d} + \frac{1}{b}\right). \qquad (7.50)$$

В случае больших значений скорости поверхностной рекомбинации

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + \pi D^2\left(\frac{1}{d^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{l^2}\right), \qquad (7.51)$$

где последним слагаемым в скобке также можно обычно пренебречь.

В заключение отметим, что знаки приближенных равенств в выражениях для релаксационных констант, определяющих рекомбинационной процесс в тонких пластинах или брусках полупроводника, отражают только факт известной нестрогости математического решения нашей задачи. Однако бо́льшая математическая строгость была бы излишней для практических задач, хотя бы уже вследствие приближенности самого понятия скорости поверхностной рекомбинации. Следует иметь в виду также и ограниченную точность экспериментальных методов измерения релаксационных констант, погрешности которых значительно превосходят погрешности использованных нами математических упрощений.

Заключение

Материал первой главы представляет собой попытку сведения воедино основных феноменологических представлений о природе электронных процессов на поверхности полупроводников. Хотя собранный в ней материал является необходимым теоретическим введением в рассматриваемую проблему, он, строго говоря, не может

претендовать на название теории поверхностных электронных процессов. В лучшем случае можно сказать, что на пути создания такой теории сделаны только самые первые шаги. Действительно, как отмечалось в начале главы, современная теория позволяет предсказать только возможность существования поверхностных электронных состояний при выполнении определенных условий, но не дает вполне определенного ответа на вопрос о характере их энергетического спектра. Далек еще от окончательного решения вопрос о влиянии физико-химической природы поверхности кристалла на поверхностные состояния. Как вкратце упоминалось выше, а более подробно будет рассмотрено в главе IV, сделаны только первые попытки построения микроскопической теории процессов рассеяния носителей заряда поверхностью кристалла. Существующие расчеты подвижности носителей заряда в приповерхностном слое исходят из представлений о полностью диффузном характере рассеяния или же используют феноменологический параметр, характеризующий степень диффузности рассеяния от поверхности.

Наконец, только еще нащупываются пути решения даже частных задач теории элементарных актов захвата носителей заряда дефектами кристалла, являющимися центрами захвата и рекомбинации.

Необходимо отметить, что эти трудности в значительной мере являются общими для всей современной физики полупроводников. Теория локальных объемных состояний достаточно хорошо разработана только для центров с мелкими уровнями, но отсутствует для глубоких. Теория процессов рассеяния носителей заряда в объеме полупроводников позволяет объяснить экспериментальные данные по подвижности носителей заряда в относительно простых и совершенных кристаллах, но в случае кристаллов сложной кристаллографической или энергетической структуры, или же несовершенных, зачастую оказывается недостаточной.

Что касается третьей проблемы, то, как отмечалось ранее, более широкие экспериментальные возможности исследования поверхностных центров захвата и рекомбинации позволили установить некоторые принципиально важные особенности строения этих центров, создав, та-

ким образом, предпосылки для развития теории элементарных актов захвата.

Отмечая все трудности современного положения дел с теорией поверхностных электронных процессов, необходимо в то же время подчеркнуть, что феноменологическое описание этих процессов далеко продвинуто, несмотря на очень короткое время существования самой проблемы.

Как видно из материалов первой главы, в настоящее время уже имеется возможность дать последовательное и, с некоторыми оговорками, достаточно полное описание широкого круга явлений, представляющих большой интерес в связи с практическими задачами полупроводниковой электроники и микроэлектроники.

ГЛАВА II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 8. Введение

Из результатов первой главы следует, что различные электронные процессы, которые несколько условно могут быть объединены названием поверхностных, в значительной мере связаны с наличием приповерхностного слоя пространственного заряда. Свойства этого слоя для данного образца полупроводника однозначно характеризуются поверхностным электростатическим потенциалом. Отсюда следует, что возможности исследования и управления поверхностными электронными процессами в значительной мере определяются разработанностью методов управления величиной и знаком поверхностного электростатического потенциала. В первой главе мы уже встречались с обоими применяющимися на практике методами изменения поверхностного электростатического потенциала.

Первый из них состоит в изменении поверхностного заряда локализованного в диэлектрической пленке окисных или иных соединений, покрывающей в обычных условиях поверхность образца полупроводника. При этом условие электрической нейтральности всей системы, состоящей из образца и пленки, приводит к соответствующему изменению заряда в слое пространственного заряда, а, следовательно, и поверхностного электростатического потенциала. Изменение поверхностного заряда осуществляется путем адсорбции некоторых атомов или молекул, образующих хемосорбционную связь с отдачей или захватом электрона из объема полупроводника.

В. Брэттеном и Дж. Бардином [25] был разработан газовый цикл, который позволял получать воспроизводимые изменения поверхностного электростатического потенциала у образцов германия и кремния в пределах около 0,5 *в*. При этом наибольшие отрицательные значения поверхностного электростатического потенциала были получены в атмосфере озонированного кислорода, а наибольшие положительные — в атмосфере влажного азота. Очевидно, что первые связаны с адсорбцией атомарного кислорода, образующегося при распаде молекул озона, а вторые — с адсорбцией молекул воды. В дальнейшем было установлено, что отрицательный поверхностный заряд и поверхностный электростатический потенциал соответствуют адсорбции на германии и кремнии иода, окиси и закиси азота, сернистого ангидрида, а положительные величины — адсорбции этилового спирта, ацетона, окиси углерода, пиридина и ряда других веществ.

Соотношение (2.20) позволяет оценить изменение величины эффективного поверхностного заряда в результате замены атмосферы соответствующей промежуточным значениям поверхностного электростатического потенциала (сухой кислород или азот), на атмосферу, дающую одно из крайних значений поверхностного потенциала (озонированный кислород или влажный азот). Такие оценки дают величины порядка 10^{-8} *кул/см*^{2}. Это означает, что в результате адсорбции заряженными оказываются только порядка 10^{11} атомов на квадратном сантиметре поверхности образца или около тысячной доли монослоя адсорбированных атомов или молекул.

Метод адсорбции является относительно простым и эффективным средством изменения поверхностного электростатического потенциала. Однако этот метод имеет и очень существенный принципиальный недостаток. В ряде исследований автора с сотрудниками [48—50, М10], в дальнейшем подтвержденных другими работами, было установлено, что адсорбционно-десорбционные процессы одновременно с изменением поверхностного заряда приводят к существенным изменениям в системе поверхностных уровней рекомбинации и захвата. Этот результат легко объясняется с точки зрения развивавшихся выше

представлений, согласно которым сама адсорбция (во всяком случае хемосорбция) представляет собой взаимодействие поверхностных уровней кристалла с адсорбируемыми атомами или молекулами.

Из сказанного следует, что метод адсорбции, строго говоря, неприменим, например, для исследования зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала. Как мы увидим в дальнейшем, влияние изменений атмосферы на концентрацию поверхностных рекомбинационных центров может вызвать изменения скорости поверхностной рекомбинации, сравнимые и даже превышающие влияние изменений поверхностного электростатического потенциала.

Второй метод воздействия на поверхностный электростатический потенциал полупроводника заключается в непосредственном приложении внешнего электрического поля, нормального к его поверхности. Этот метод, получивший в литературе название «эффекта поля», был нами в общих чертах описан в конце первой главы, в связи с рассмотрением процессов релаксации. Там указывалось на существование двух принципиально различных механизмов экранировки объема полупроводника от проникновения в него внешнего поперечного поля.

Первый из них заключается в захвате индуцированного в полупроводник заряда поверхностными состояниями. Очевидно, что если велика плотность поверхностных состояний, энергетические уровни которых находятся вблизи уровня Ферми на поверхности, то весь индуцированный в образец заряд может быть захвачен этими состояниями без заметного изменения положения уровня Ферми. Это означает, что по завершении релаксации, обусловленной процессом захвата, поверхностный электростатический потенциал образца будет почти тем же самым, что и до приложения поперечного электрического поля.

Второй механизм экранировки связан с изменением заряда в слое пространственного заряда и, следовательно, с изменением поверхностного электростатического потенциала. Релаксационный процесс, соответствующий

этому механизму, заключается в установлении квазиравновесия между носителями заряда в зонах за счет преобладания рекомбинации над тепловой генерацией или наоборот.

Возможность воздействия поперечным внешним полем на поверхностный электростатический потенциал определяется, таким образом, двумя факторами: соотношением между величиной индуцированного в образец заряда и концентрацией поверхностных состояний, с одной стороны, и соотношением между временами релаксации процессов захвата и рекомбинации (или генерации) — с другой.

Если плотность поверхностных состояний невелика, так что весь индуцированный заряд не может быть на них захвачен, то часть его должна будет остаться в слое пространственного заряда. Рекомбинационно-генерационным механизмом эта оставшаяся часть будет распределена между зонами в области пространственного заряда и установившееся новое равновесное значение поверхностного потенциала будет сохраняться все время, пока будет приложено внешнее поперечное поле.

Можно представить себе и другой случай, когда плотность поверхностных состояний велика, но релаксационное время захвата на них значительно больше постоянной времени рекомбинационно-генерационной релаксации. Тогда сравнительно быстро будет устанавливаться некое квазиравновесное состояние, характеризуемое квазиравновесным значением поверхностного электростатического потенциала, которое далее будет медленно изменяться с постоянной времени процесса захвата.

На вопрос, каково будет действительное положение дел при той или иной обработке поверхности полупроводника, может ответить только опыт. При этом по результатам опыта эффекта поля, в соответствии со сказанным выше, сразу можно сделать качественные заключения о плотности поверхностных состояний и о характеристических временах релаксационных процессов. В дальнейшем мы неоднократно будем обращаться к рассмотрению результатов таких опытов, сейчас же ограничимся только кратким изложением данных, относящихся к вопросу о возможностях воздействия поперечным

электрическим полем на величину поверхностного электростатического потенциала.

При воздействии поперечным полем на грубо обработанную поверхность образцов германия или кремния (шлифованных, обработанных пескоструйными аппаратами и т. п.), возникшая за счет индукции избыточная проводимость релаксирует практически нацело за очень короткие времена порядка микросекунд. Это свидетельствует о большой плотности поверхностных состояний на таких поверхностях, имеющих к тому же малые времена релаксации. Очевидно, что, при этих условиях, воздействие поперечным электрическим полем не может являться методом управления поверхностным электростатическим потенциалом.

Если же поверхность образца обработана при помощи химического или электролитического травления, которое удаляет механически поврежденный поверхностный слой, то результаты эксперимента эффекта поля оказываются значительно более сложными.

Обычно удается легко разделить два этапа релаксации избыточной проводимости, наведенной при включении поперечного поля: быстрый релаксационный процесс с постоянной времени порядка десятков микросекунд, приводящий только к частичной экранировке внешнего электрического поля, и значительно более медленный релаксационный процесс, завершающийся, в зависимости от состава окружающей атмосферы и от температуры, за времена, лежащие в интервале от долей секунды до нескольких часов, но приводящий к полной экранировке образца. Графики обоих процессов представлены на рис. 8.1 и 8.2, причем, вследствие различия масштабов времени, квазиравновесная избыточная проводимость, установившаяся после завершения первого этапа релаксации (рис. 8.1), кажется не зависящей от времени, а на втором графике невозможно выделить первый этап релаксации.

Приведенные типичные результаты интерпретируются следующим образом. На хорошо обработанной поверхности образца имеются две основные группы поверхностных состояний. Во-первых, так называемые «быстрые» поверхностные состояния, равновесное заполнение кото-

рых устанавливается при комнатных температурах за весьма малые времена, меньшие микросекунды. К их числу следует отнести и рекомбинационные поверхностные

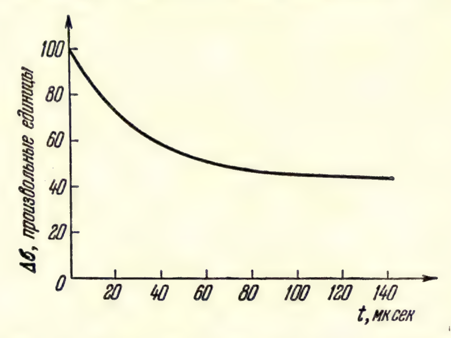


Рис. 8.1. Кривая быстрой релаксации в эффекте поля.

состояния, так что первый этап релаксационного процесса определяется совместным действием тех и других. При комнатных температурах обычно более длительным

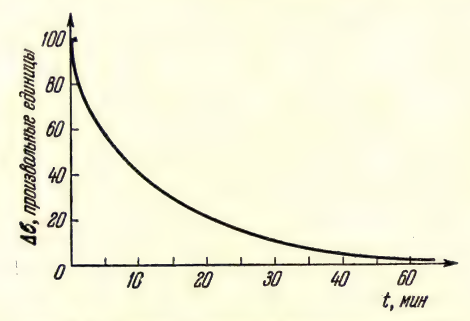


Рис. 8.2. Кривая медленной релаксации в эффекте поля.

является рекомбинационно-генерационный процесс, так что наблюдаемая на опыте постоянная времени первого этапа релаксации близка к эффективному времени жизни носителей заряда в образце. Плотность «быстрых» поверхностных состояний при соответствующей обработке поверхности полупроводника, относительно невелика,

так что квазиравновесное значение поверхностного потенциала, устанавливающееся после завершения первого этапа релаксации, тем больше отличается от исходного, чем выше напряженность приложенного внешнего электрического поля.

Вторая группа поверхностных состояний получила название «медленных» вследствие значительно большей длительности процесса их равновесного заполнения. Как упоминалось, время равновесного их заполнения существенно зависит не только от температуры, но и от атмосферы, окружающей образец. Плотность этих состояний может быть очень велика, что и обеспечивает возможность полной экранировки объема образца от проникновения внешнего электрического поля. Существенное различие характеристических времен обоих этапов релаксационного процесса предоставляет возможность применения метода эффекта поля для изменения поверхностного электростатического потенциала. Необходимо только иметь в виду, что измененное квазиравновесное значение поверхностного электростатического потенциала можно считать постоянным только в течение интервалов времени, малых по сравнению со временем второго, медленного этапа релаксации.

В заключение отметим, что пределы изменения поверхностного электростатического потенциала в опытах эффекта поля определяются пробивной прочностью диэлектрика, используемого в конденсаторе, одной из обкладок которого является исследуемый полупроводник. Хотя пробивная напряженность воздушного или вакуумного промежутка лучших сортов слюды и некоторых синтетических диэлектриков превышает 10^6 *в/см*, обычно не удается использовать внешние электрические поля с напряженностью выше $5 \cdot 10^5$ *в/см*. Это диктуется необходимостью иметь некоторый запас электрической прочности, а также избежать появления поверхностных разрядов и короны. Воздействию поперечного поля такой напряженности соответствует индукция порядка 10^{11} *электрон/см*^{2} на поверхности образца, т. е. примерно то же, что дает адсорбция в методе газового цикла. Соответственно и пределы изменения поверхностного электростатического потенциала должны быть близки

между собой для обоих методов. Обычно в методе эффекта поля они немного у́же (0,3 ÷ 0,4 *эв*) для германия, по-видимому, за счет так называемого «эффекта накопления», который будет описан ниже.

§ 9. Измерение поверхностного электростатического потенциала

Ранее уже упоминалось, что первые данные о влиянии адсорбции на поверхностный электростатический потенциал полупроводников были получены из измерений работы выхода или, точнее, контактной разности потенциалов, возникающей между полупроводником и эталонным металлическим электродом. Подобные измерения сыграли весьма заметную роль в исследованиях поверхностных свойств полупроводников [M2, M11]. Очевидно, однако, что измерения работы выхода из полупроводника, или контактной разности потенциалов между полупроводником и металлом с известной работой выхода, не могут рассматриваться в качестве метода измерения абсолютных значений поверхностного электростатического потенциала. Прежде всего, согласно соотношению (3.19), поверхностный электростатический потенциал определяется как разность измеренной работы выхода χ и работы выхода при отсутствии слоя пространственного заряда. Последнюю же величину весьма трудно определить экспериментально или рассчитать теоретически. Далее, как указывалось в § 3, соотношение (3.19) справедливо только для атомарно-чистой поверхности. В общем же случае существования слоев адсорбированных атомов или молекул и окисных или иных пленок необходимо учитывать наличие скачков потенциала в них, что еще более осложняет проблему. При этом необходимо иметь в виду, что скачки потенциала, обусловленные существованием слоев адсорбированных атомов или молекул, и падение потенциала в поверхностных пленках могут существенно изменяться при изменении внешних условий. Все это приводит к тому, что измерения работы выхода или контактной разности потенциалов используются главным образом для определения направления изменений поверхностного электростатического потенциала вследствие каких-либо внешних воздействий.

а) Метод поверхностной фото-ЭДС. Если сама контактная разность потенциалов, как правило, не может быть применена для абсолютных измерений поверхностного электростатического потенциала, то ее изменение при освещении — так называемая *конденсаторная* или *поверхностная* фото-ЭДС может использоваться для этой цели. Из результатов § 4 следует, что при обеспечении постоянства поверхностного заряда поверхностная фото-ЭДС является однозначной функцией равновесного поверхностного электростатического потенциала и объемного уровня инъекции. Для тонкого образца полупроводника (что здесь и всюду далее в этой книге будет означать толщину образца, меньшую длины диффузионного смещения избыточных носителей заряда, но много большую длины экранирования) уровень инъекции легко может быть определен экспериментально.

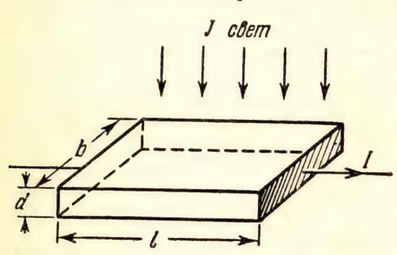


Рис. 9.1. Размеры образца, направления падения на него света и протекания через него тока.

Если пренебречь изменением поверхностной проводимости при освещении (возможность и пределы допустимости чего будут обоснованы в § 12), то для тонкого образца уровень инъекции с хорошим приближением будет выражаться соотношением:

$$\delta = \frac{l}{db} \frac{G - G_0}{q n_i (\mu_p + \mu_n)} . \qquad (9.1)$$

Здесь G и G_0 — проводимости образца при освещении и в темноте, измеренные в направлении перпендикулярном к его наименьшему сечению (рис. 9.1).

Измерив поверхностную фото-ЭДС и уровень инъекции и зная объемные свойства образца, можно определить равновесное значение поверхностного электростатического потенциала в темноте, если только выполнено требование неизменности полного поверхностного заряда. Как отмечалось и ранее, относительно просто обеспечить выполнение этого требования в отношении заряда мед-

ленных поверхностных состояний. Для этого необходимо проводить измерения во время относительно коротких импульсов освещения, длительность которых много меньше релаксационного времени процесса заполнения медленных поверхностных состояний.

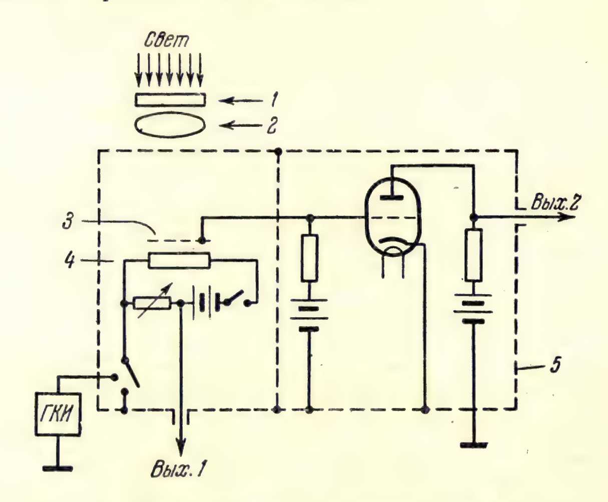


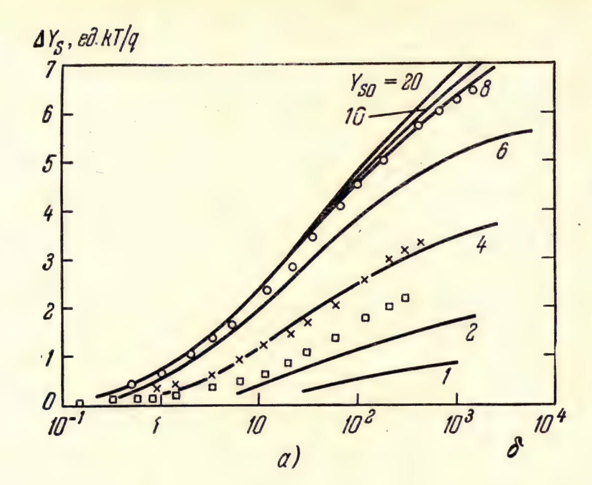
Рис. 9.2. Схема для измерения поверхностной фото-ЭДС при больших уровнях освещения. 1 — модулятор, 2 — конденсатор, 3 — прозрачный электрод, 4 — образец, 5 — экран, *ГКИ* — генератор калибровочных импульсов, *Вых.* 1 — к измерителю фотопроводимости, *Вых.* 2 — к измерителю фото-ЭДС.

Поскольку изменения в заполнении быстрых поверхностных состояний при этом избежать не удается, этот вопрос требует специального исследования. В уже цитировавшейся работе Е. О. Джонсона [26] такое исследование было осуществлено экспериментально на образцах германия, прошедших обычную поверхностную обработку. Измерения проводились при помощи схемы, изображенной на рис. 9.2, при частоте прерывания света, равной 60 *гц*. Методика измерений сводилась к следующему. Поверхностный электростатический потенциал задавался газовым окружением образца (озонированный кислород, сухой и влажный азот). При каждом состоянии окружения измерялась зависимость поверхностной фото-ЭДС от

уровня инъекции, задаваемого интенсивностью освещения. Полученные экспериментально зависимости сопоставлялись с теоретическими зависимостями, рассчитанными путем численного решения уравнения (4.10). Набор соответствующих теоретических кривых, параметром которых является равновесное значение поверхностного поценциала в темноте, приведен на рис. 9.3. Как следует из рис. 9.3, в большинстве случаев экспериментальные точки достаточно близки к какой-либо из теоретических кривых. Существенное расхождение между ходом теоретической и экспериментальной зависимостей получено только в тех случаях, когда равновесные значения поверхностного электростатического потенциала задавались влажной атмосферой. Как мы увидим далее, времена релаксации медленных поверхностных состояний резко уменьшаются в условиях повышенной влажности. Поэтому имеются все основания объяснять расхождения между экспериментом и теорией в этом случае изменением поверхностного заряда медленных состояний с уровнем инъекции.

Вполне удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических зависимостей в других условиях газового окружения позволяет утверждать, что изменение заряда быстрых поверхностных состояний невелико и не сказывается существенно на результатах. Это может быть следствием двух обстоятельств. Во-первых, сами концентрации быстрых поверхностных состояний на германии, особенно в средней части запрещенной зоны, относительно невелики. Во-вторых, оказывается, что факторы, определяющие изменение заполнения поверхностных центров захвата при освещении, в наиболее важных случаях действуют в разных направлениях. Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим простейший случай захвата электронов на поверхностные центры с концентрацией N_t и энергетическим положением уровня ε_t. Стационарное изменение величины заряда, захваченного этими центрами при освещении, определяется, в соответствии с результатами § 6, разностью:

$$q\,\Delta n_t = qN_t\left(\frac{n_S}{n_S+n_1} - \frac{n_{S0}}{n_{S0}+n_1}\right). \tag{9.2}$$



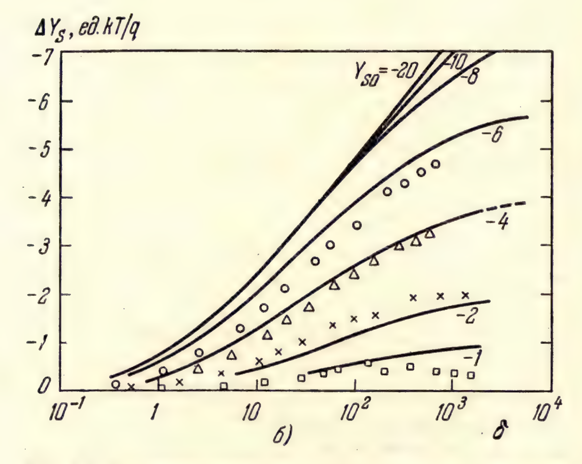


Рис. 9.3. Теоретические кривые зависимости поверхностной фото-ЭДС от уровня инъекции при разных значениях Y_{S0} и экспериментальные данные Е. О. Джонсона [26]. *а*) *p*-германий; $\lambda = 10$. Слои обеднения и инверсии; *б*) *n*-германий; $\lambda = 0,1$. Слои обеднения и инверсии.

Выражая неравновесную n_S и равновесную n_{S0} поверхностные концентрации электронов через соответствующие поверхностные потенциалы φ_{Sn} и φ_{S0}, а величину n_1 — через энергетическое положение уровня ε_t, получаем:

$$q\,\Delta n_t = qN_t\left[\frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_{Sn}}{kT}\right)} - \frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_{S0}}{kT}\right)}\right]. \qquad (9.3)$$

Соотношения (9.3) можно представить в виде:

$$q\,\Delta n_t = qN_t\left[\frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_{S0}}{kT}\right)\exp\left[\frac{q\,(\varphi_{S0}-\varphi_{Sn})}{kT}\right]} - \frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon_t - q\varphi_{S0}}{kT}\right)}\right]. \qquad (9.4)$$

Отсюда следует, что избыточный захват определяется разностью поверхностных потенциалов в равновесных и неравновесных условиях, которая представляет собой разность положений уровня и квазиуровня Ферми на поверхности. Эта разность, в свою очередь, может быть представлена в виде:

$$\frac{q\,(\varphi_{S0}-\varphi_{Sn})}{kT} = \left[Y_{S0} - \frac{q\varphi_0}{kT}\right] - \left[Y_S - \frac{q\varphi_n}{kT}\right] = \Delta Y_S + \frac{q\,(\varphi_n - \varphi_0)}{kT}, \qquad (9.5)$$

где второй член представляет собой разность между квазиуровнем и уровнем Ферми в объеме полупроводника вне области пространственного заряда. В случае инъекции избыточных носителей заряда разность квазиуровня и уровня Ферми для электронов отрицательна. Фото-ЭДС может быть, разумеется, как положительной, так и отрицательной, в зависимости от знака равновесного поверхностного электростатического потенциала.

Однако с точки зрения захвата электронов поверхностными центрами наиболее существенны положительные значения равновесного поверхностного потенциала, а, соответственно, и фото-ЭДС. В этом случае уровень и квазиуровень Ферми находятся в верхней части запрещенной зоны на поверхности, где, как будет видно далее, расположена основная доля поверхностных уровней,

взаимодействующих с электронами зоны проводимости. При положительных значениях поверхностной фото-ЭДС имеет место взаимная компенсация ее влияния и разности квазиуровня и уровня Ферми на захват электронов.

Легко убедиться с помощью соотношений § 4, что такая компенсация будет практически точной при малых уровнях инъекции, когда обе величины в рассматриваемых условиях будут равны произведению $\lambda\delta$. В случае больших уровней инъекции она не будет точной, но приведет к резкому ослаблению влияния захвата на быстрые поверхностные состояния. Наконец, при отрицательных значениях фото-ЭДС компенсации не будет вовсе, и оба слагаемых правой части уравнения (9.5) будут иметь одинаковые знаки. В этом случае, однако, практически отсутствуют поверхностные уровни для захвата электронов.

В случае захвата дырок положение будет обратным. Разность между квазиуровнем и уровнем Ферми будет положительна, но значения равновесного поверхностного электростатического потенциала, когда захват дырок может быть существен — отрицательны.

Особый случай представляют собой центры рекомбинации, заполнение которых в неравновесных стационарных условиях определяется не только положением их уровней, но и отношением эффективных сечений захвата. В области комнатных температур величина этого отношения невелика, так что захват на центры рекомбинации происходит практически так же, как и на центры захвата. Экспериментальные данные свидетельствуют, однако, о резком росте отношения сечений захвата поверхностных рекомбинационных центров на германии и кремнии при понижении температуры. В результате изменение поверхностного заряда при освещении, обусловленное захватом на поверхностные рекомбинационные центры, может быть весьма значительным при пониженных температурах. Этот эффект, обычно именуемый в литературе *эффектом прилипания*, препятствует использованию поверхностной фото-ЭДС для определения поверхностного электростатического потенциала при пониженных температурах.

Погрешность определения поверхностного электростатического потенциала рассмотренным методом в

основном связана с погрешностью определения уровня инъекции, которая при высоких его значениях может доходить до 50%. Большая величина погрешности обусловлена побочными эффектами на контактах — их неомичностью, вытягиванием избыточных носителей через контакты и т. п. Погрешность измерений фото-ЭДС значительно меньше и обычно не превышает 10%. Общая погрешность определения равновесной величины поверхностного электростатического потенциала лежит в пределах от 0,5 до 1 $кT/q$.

Как следует из рис. 9.3, теоретические кривые зависимости фото-ЭДС от уровня инъекции сближаются при возрастании значений равновесного поверхностного электростатического потенциала. Это накладывает существенное ограничение на диапазон измеряемых этим методом величин. При комнатных температурах этот диапазон для образцов германия дырочной проводимости с $\lambda = 10$ ограничивается величинами $Y_{S0} = -2$ и $+8$, а для образцов электронной проводимости с $\lambda = 10^{-1}$ — величинами $Y_{S0} = -6$ и $+4$.

Диапазон возможных для измерения величин растет с ростом значений λ для образцов дырочной и уменьшением этой величины для образцов электронной проводимости. Эта особенность метода является весьма ценной, так как в методах, использующих поверхностную проводимость, затруднения возникают именно при этих условиях, соответствующих возрастанию дырочной или электронной проводимости образцов полупроводника.

б) Метод поверхностной проводимости. В § 5 гл. I была установлена связь между поверхностной проводимостью и поверхностным электростатическим потенциалом. Хотя эта связь не вполне однозначна в том смысле, что одно и то же значение поверхностной проводимости соответствует двум различным, обычно по величине и знаку, значениям поверхностного электростатического потенциала, очевидно, что эта связь может быть использована для определения последнего. Эта возможность обусловлена несколькими обстоятельствами.

Прежде всего, зависимость полной проводимости образца от поверхностного электростатического потенциала имеет весьма специфическую точку минимума полной

проводимости, где эта связь вполне однозначна. Поверхностный электростатический потенциал, соответствующий этому минимуму, зависит только от объемных свойств образца полупроводника *) и определяется простым соотношением:

$$(Y_S)_{G_{\min}} = \ln\left(\frac{\lambda^2}{b_S}\right). \tag{9.6}$$

Независимость значения поверхностного электростатического потенциала, соответствующего минимуму полной проводимости образца, от наличия или отсутствия поверхностных центров захвата весьма важна еще и потому, что обеспечивает нам естественное начало отсчета поверхностной проводимости, не зависящее от начального состояния поверхности образца. Теоретически, началом отсчета поверхностной проводимости по самому ее определению, приведенному в § 5 первой главы, является полная проводимость образца при плоских зонах вблизи поверхности, т. е. при значении поверхностного электростатического потенциала, равном нулю. Очевидно, что этим началом отсчета поверхностной проводимости практически воспользоваться невозможно, так как такое состояние поверхности образца в реальных условиях эксперимента может иметь место лишь случайно, причем у нас нет возможности удостовериться в его реализации. Обычно же поверхность образца всегда имеет некоторый заряд в поверхностных центрах захвата, а, соответственно, отличное от нуля значение поверхностного электростатического потенциала.

Минимум полной проводимости образца, которому соответствует вполне определенное и заранее известное значение поверхностного электростатического потенциала, может быть практически использован в качестве начала отсчета поверхностной проводимости, поскольку

---

*) Строго говоря, это утверждение не вполне точно, так как в (9.6) входит отношение эффективных подвижностей носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда b_S. В принципе нельзя исключать допущение, что концентрация и зарядовое состояние поверхностных центров захвата может сказываться на поверхностном рассеянии и, следовательно, величине b_S. Однако практически поверхностное рассеяние слабо сказывается в области минимума поверхностной проводимости.

величина поверхностной проводимости, соответствующая минимуму полной проводимости образца, известна из теории.

Таким образом, если для образца известных объемных свойств измерена минимальная полная проводимость и полная проводимость при другом состоянии поверхности, то по разности этих проводимостей в принципе можно определить значение поверхностного электростатического потенциала, соответствующее этому второму состоянию поверхности. Для этого необходимо, во-первых, чтобы измеренная разность полных проводимостей являлась разностью его поверхностных проводимостей, т. е. чтобы объемная проводимость оставалась постоянной. Это накладывает довольно жесткие требования на постоянство температуры в ходе измерений, особенно в случае высокоомных образцов с проводимостью, близкой к собственной. Существенными являются также и требования омичности и малого сопротивления контактов, так как инъекция через контакт приведет к нарушению условий термодинамического равновесия в части образца, а большие сопротивления контактов скажутся на чувствительности метода.

Наконец, для сопоставления полученной разности поверхностных проводимостей с теоретически рассчитанной в § 5 величиной, являющейся функцией поверхностного электростатического потенциала, необходимо первую превратить в удельную величину, относящуюся к квадрату поверхности. Это делается при помощи очевидного соотношения, связывающего полную поверхностную проводимость G_S и удельную поверхностную проводимость $G_{S\square}$:

$$G_S = G_{S\square}\frac{b}{l}. \tag{9.7}$$

Здесь b — ширина и l — длина образца.

Далее, для однозначного определения поверхностного электростатического потенциала по разности проводимостей необходимо знать, какой ветви этой зависимости соответствует второе состояние поверхности. Иначе говоря, необходимо установить тип носителей заряда, преобладающих в этом случае в приповерхностном слое пространственного заряда.

Если состояние поверхности исследуемого образца полупроводника задается изменением атмосферы в известном газовом цикле, то это возможно и без дополнительных экспериментов. Так, например, в случае германия и кремния в газовом цикле Дж. Бардина и В. Брэттена, переход к более влажной атмосфере соответствует, как указывалось, возрастанию положительного поверхностного заряда и, следовательно, увеличению электронной компоненты поверхностной проводимости. Наоборот, переход к озонированному кислороду соответствует возрастанию отрицательного поверхностного заряда и увеличению дырочной компоненты поверхностной проводимости. Эти соображения, разумеется, пригодны только для изученных материалов и циклов, так как адсорбция той же воды на других полупроводниках может привести и к иному результату. В случае же адсорбционно-десорбционных или иных воздействий, результат которых заранее неизвестен, необходимо специальное определение типа носителей заряда, преобладающих в поверхностной проводимости.

В качестве такого дополнительного эксперимента может быть использовано измерение контактной разности потенциалов, если есть основания предполагать, что в результате применяемых воздействий не изменяется работа выхода эталонного электрода и падение потенциала на пленке окисных или иных соединений, покрывающей образец. Тогда тенденция изменения контактной разности потенциалов, вызванного данным воздействием, указывает, как упоминалось выше, на направление изменения поверхностного электростатического потенциала в результате этого воздействия.

Более удобным и поэтому чаще применяемым на практике является эксперимент по определению знака изменения проводимости в импульсном эффекте поля.

Очевидно, что если при приложении импульса напряжения в образце, например, дырочной проводимости индуцируются дырки, а квазиравновесная проводимость при этом возрастает, то это свидетельствует о преобладании дырочной проводимости в приповерхностном слое. При этом возрастание поверхностной проводимости будет, разумеется, тем больше, чем больше амплитуда

импульса этой полярности. При изменении полярности воздействующего импульса напряжения, соответствующего теперь выведению дырок из образца, проводимость его будет уменьшаться при малых амплитудах импульса и начнет возрастать только при больших, что будет соответствовать образованию квазиравновесного инверсионного слоя вблизи поверхности. Подобным же образом могут быть проанализированы на основании общих соображений, изложенных в § 7 главы I, и другие возможные ситуации. Разумеется, при этом необходимо наблюдать именно квазиравновесную поверхностную проводимость, которая, согласно рассмотрению, проведенному в § 7, устанавливается при комнатных температурах по прошествии времени, превышающего $\tau_{\text{рек}}$ с момента приложения импульса напряжения.

Наконец, третьим и, пожалуй, наиболее часто используемым на практике дополнительным экспериментом является эксперимент по определению знака так называемой *подвижности эффекта поля*. В дальнейшем мы более подробно рассмотрим физический смысл этого понятия, пока же ограничимся указанием, что под подвижностью эффекта поля подразумевается дифференциальная величина, определяемая соотношением:

$$\mu_{\text{э. п}} = \frac{\partial G_S}{\partial Q_{\text{инд}}}. \tag{9.8}$$

Из этого определения следует, что подвижность эффекта поля равна наклону кривой зависимости поверхностной проводимости от индуцированного заряда и имеет положительный знак на ветви этой кривой, когда преобладает дырочная компонента поверхностной проводимости, и отрицательный — при преобладании электронной компоненты. В точке минимума полной проводимости образца подвижность эффекта поля равна, очевидно, нулю.

Подвижность эффекта поля измеряется на малом синусоидальном сигнале, величина которого, вообще говоря должна быть тем меньше, чем выше степень нелинейности участка исследуемой зависимости.

В заключение несколько замечаний о чувствительности и точности измерения поверхностного электростати-

ческого потенциала методом поверхностной проводимости. Поскольку при этом измеряется полная проводимость образца и его объемная проводимость шунтирует интересующую нас поверхностную проводимость, то, очевидно, что чувствительность метода будет тем выше, чем меньше величина объемной проводимости. Для уменьшения последней желательны возможно меньшая толщина исследуемого образца и возможно меньшая величина удельной проводимости материала полупроводника. Для ориентировки укажем, что, например, в случае образцов германия с удельным сопротивлением в 20—30 *ом·см* и толщиной около 0,5 *мм*, максимальный достижимый в эксперименте диапазон изменения поверхностной проводимости при комнатных температурах составляет (2—3) % от полной проводимости образца.

Высокая величина удельного сопротивления образца важна и с другой точки зрения. Как было выяснено в § 5 главы I, теоретическая кривая зависимости поверхностной проводимости от заряда в слое пространственного заряда имеет тем более хорошо выраженный минимум, чем ближе величина λ к единице, т. е. чем ближе объемная проводимость образца к собственной проводимости для данного типа материала. В то же время из всего сказанного выше вытекает, что точность определения значений поверхностного электростатического потенциала методом поверхностной проводимости резко зависит от определенности положения минимума полной проводимости, который является единственным практически доступным началом отсчета значений поверхностной проводимости, а, соответственно, и поверхностного электростатического потенциала. Поэтому измерения поверхностного электростатического потенциала методом поверхностной проводимости требуют тем более высокой чувствительности аппаратуры и имеют тем бо́льшую погрешность, чем дальше объемная проводимость образца от собственной. Это обстоятельство является серьезным препятствием при исследованиях полупроводниковых материалов с относительно большой шириной запрещенной зоны, даже таких, как кремний и арсенид галлия, пока еще весьма далеких от собственной проводимости. Подобного же рода трудности возникают и с германием

при низких температурах, приближающихся к температуре жидкого азота. В то же время при комнатных температурах погрешность измерения поверхностного электростатического потенциала методом поверхностной проводимости образцов германия с удельным сопротивлением в 20—30 *ом·см* не превышает $(0{,}2\div0{,}3)\ kT/q$, если не включать в нее возможную погрешность за счет неопределенности характера поверхностного рассеяния носителей заряда.

в) Метод квазиравновесного эффекта поля. Сущность метода эффекта поля, как это выше упоминалось, состоит в изменении заряда в приповерхностной области пространственного заряда путем воздействия электрическим полем, нормальным к поверхности образца. Если только при этом удается достичь условий, соответствующих минимуму поверхностной проводимости, то значение поверхностного электростатического потенциала, отвечающее любому другому значению поверхностной проводимости, может быть найдено по разностям полных проводимостей образца в этих точках.

Существенным преимуществом метода эффекта поля по сравнению с адсорбционно-десорбционным является возможность практически непрерывных изменений поверхностной проводимости вблизи минимума, если, конечно, он экспериментально достижим, и, следовательно, бóльшая точность в определении полной минимальной проводимости образца. При использовании адсорбционно-десорбционных процессов для изменения поверхностного электростатического потенциала, весьма затруднительно создать точную минимальную проводимость образца и приходится довольствоваться в качестве начала отсчета значением проводимости, более или менее близким к минимальному.

Наряду с этим, а также и некоторыми другими преимуществами, метод эффекта поля имеет и существенные особенности, которые совершенно необходимо учитывать при его практическом использовании. Дело в том, что в случае изменения поверхностного потенциала путем адсорбционно-десорбционных процессов состояние поверхности полупроводника при каждом измерении поверхностной проводимости является равновесным, во вся-

ком случае по отношению к электронным процессам на поверхности. В случае же использования эффекта поля для изменения поверхностного потенциала в подавляющем большинстве случаев поверхность полупроводника не находится в равновесных условиях. *Поэтому метод эффекта поля применим только в том случае, когда удается обеспечить условия квазиравновесия на поверхности полупроводника.* Это квазиравновесное состояние поверхности характеризуется тем, что носители заряда в зонах проводимости и валентной находятся в равновесии и между собой (поскольку рекомбинационно-генерационные процессы успели завершиться), и с быстрыми поверхностными состояниями (так как завершилась и релаксация, связанная с заполнением этих состояний электронами или дырками). При этом поверхностные концентрации носителей заряда в зонах, а также и степень заполнения быстрых поверхностных состояний определяются единым квазиравновесным значением уровня Ферми на поверхности, т. е. так называемым поверхностным потенциалом.

В связи с тем, что заполнение быстрых поверхностных состояний при указанных условиях измерения по методу эффекта поля является равновесным по отношению к измеряемой величине поверхностного потенциала, этот метод предоставляет дополнительную возможность исследования самих поверхностных состояний. Действительно, зная значения разности потенциалов, прикладываемой к конденсатору, состоящему из образца и полевого электрода, и измерив емкость этого конденсатора, легко определить величину заряда, индуцированного в образец, при воздействии внешнего поперечного поля:

$$Q_{\text{инд}} = C_{\text{к}} V. \tag{9.9}$$

Индуцированный в образец заряд частью идет на изменение заряда в области пространственного заряда, приводящее к изменению поверхностного потенциала от его равновесного (в отсутствие поля) к квазиравновесному (при действии поля) значению, а частично захватывается на быстрые поверхностные состояния:

$$Q_{\text{инд}} = \Delta Q_{\text{пр. зар}} + \Delta Q_{\text{захв}}. \tag{9.10}$$

Вторая часть быстрой релаксации, связанная с рекомбинационно-генерационными процессами, к изменению заряда не приводит, потому что носители заряда рекомбинируют и генерируются парами дырка — электрон.

Так как изменение заряда в слое пространственного заряда $\Delta Q_{\text{пр. зар}}$, соответствующее данному изменению поверхностного потенциала, однозначно определяется соотношением (2.20), то соотношение (9.10) позволяет найти заряд, захваченный быстрыми поверхностными состояниями, при изменении поверхностного электростатического потенциала от равновесной величины Y_{S0} до некоторой квазиравновесной Y_S:

$$\Delta Q_{\text{захв}} = Q_{\text{захв}}(Y_S) - Q_{\text{захв}}(Y_{S0}) = Q_{\text{инд}} - \Delta Q_{\text{пр. зар}}. \quad (9.11)$$

Таким образом, эксперимент по методу эффекта поля позволяет не только изменять в некоторых пределах величину поверхностного электростатического потенциала и определять получающиеся при этом его значения, но и одновременно получать экспериментальные данные о заряде, захваченном быстрыми поверхностными состояниями в зависимости от величины и знака поверхностного электростатического потенциала. Как мы увидим в дальнейшем, исследования зависимости захваченного на поверхности заряда от поверхностного потенциала представляют большой интерес, так как позволяют сделать некоторые заключения о характере энергетического спектра быстрых поверхностных состояний.

Прежде чем переходить к описанию различных вариантов технического осуществления эксперимента эффекта поля, подытожим все сказанное о методике обработки получаемых этим методом экспериментальных данных. Для большей наглядности мы проведем все рассуждения, анализируя графики соответствующих зависимостей, хотя, вообще говоря, вся обработка экспериментальных данных может быть выполнена и чисто аналитическим путем.

Экспериментальные данные, представляющие собой величины изменений полной проводимости образца при разных значениях приложенной к конденсатору эффекта поля внешней разности потенциалов, необходимо, прежде

всего, представить с помощью соотношения (9.7) в виде удельных величин, отнесенных к квадрату поверхности образца, на которую действует внешнее поперечное поле. При этом, разумеется, изменения полной проводимости образца отсчитываются от величины его проводимости в отсутствие внешнего поперечного поля. Эти удельные величины используются для построения графика зависимости изменения проводимости от величины и знака индуцированного в образец заряда, приходящегося на квадратный сантиметр его поверхности, подвергающейся воздействию внешнего поля.

Если полученная таким образом зависимость имеет точку минимума, то возможна ее дальнейшая обработка, путем сравнения с теоретической кривой зависимости поверхностной проводимости от величины и знака заряда в слое пространственного заряда. Напомним, что эта последняя может быть построена путем расчета термодинамически равновесных значений поверхностной проводимости при помощи соотношения (5.9) и значений заряда в слое пространственного заряда — посредством соотношения (2.20), относящихся к одному и тому же значению (по величине и знаку) поверхностного электростатического потенциала Y_S. Объемные характеристики образца, температура и характер рассеяния носителей заряда на поверхности учитываются при этом значениями λ, n_i, $\mathscr{L}_D$, μ_{p_S} и μ_{n_S}, входящими в соотношения (5.9) и (2.20). Теоретическая кривая строится на том же графике, где и экспериментальная кривая изменения удельной проводимости, однако по осям в этом случае откладываются поверхностная проводимость и заряд в слое пространственного заряда. Дальнейшая задача заключается в том, чтобы установить соответствие между величинами, отложенными по осям, для обеих кривых. Из сказанного ранее следует, что в отношении оси ординат дело заключается только в различии начал отсчета, причем для устранения этого различия достаточно переместить экспериментальную кривую параллельно самой себе вдоль этой оси так, чтобы совпали минимумы обеих кривых. После совершения этой процедуры экспериментально полученные удельные значения изменения проводимости по отношению к началу отсчета

по оси ординат представляют собой значения поверхностной проводимости, определяемые соотношением (5.9).

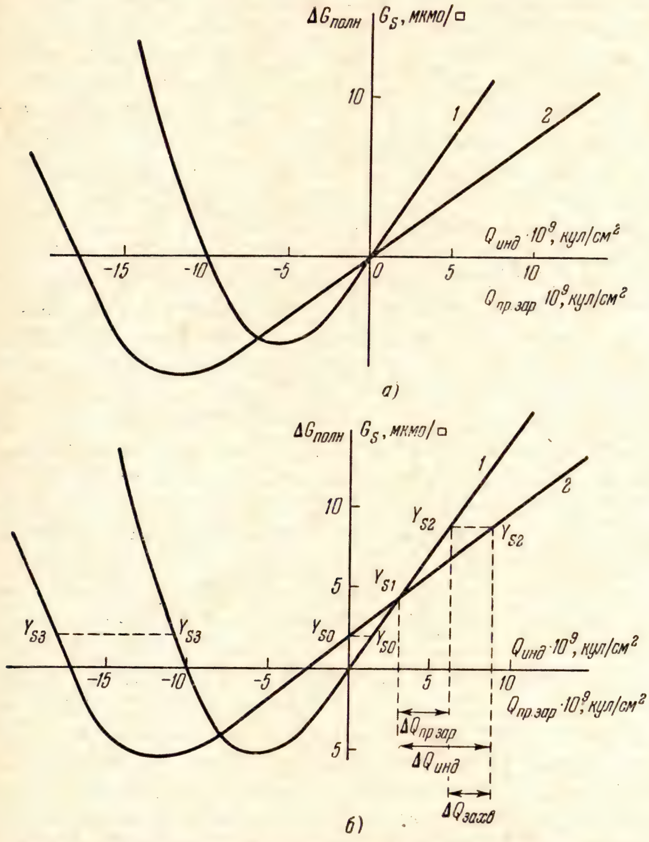


Рис. 9.4. *а*) Теоретическая кривая поверхностной проводимости в зависимости от заряда в слое пространственного заряда (*1*) и экспериментальная кривая изменения полной проводимости образца в зависимости от индуцированного в него заряда (*2*). *б*) Те же кривые после совмещения их минимумов.

На рис. 9,4, *а*, *б* показаны оба этапа построения графиков.

Поскольку на рис. 9.4, *б* обе кривые представляют собой значения поверхностной проводимости, то само собой разумеется, что одинаковым значениям ординат од-

них и тех же ветвей обеих кривых соответствуют одни и те же значения поверхностного электростатического потенциала, которые, таким образом, могут быть определены простым переносом этих величин с ветви теоретической кривой на соответствующую ветвь экспериментальной кривой. На рисунке показано несколько примеров таких переносов, в том числе и для определения поверхностного электростатического потенциала Y_{S0}, соответствующего отсутствию внешнего поперечного электрического поля.

Установление соответствия между абсциссами кривых *1* и *2* базируется на приведенном выше соотношении (9.10), связывающем индуцированный в образец заряд с изменениями заряда в слое пространственного заряда и заряда, захваченного на поверхностных состояниях.

Рассмотрим, например, из чего складывается изменение индуцированного заряда $\Delta Q_{\text{инд}}$, необходимое для изменения поверхностного электростатического потенциала от величины Y_{S1}, где теоретическая и экспериментальная кривые пересекаются, до величины Y_{S2}. Как видно из рис. 9.4, *б*, изменение пространственного заряда $\Delta Q_{\text{пр. зар}}$, соответствующее этому изменению поверхностного электростатического потенциала по теоретической кривой, значительно меньше $\Delta Q_{\text{инд}}$, а разность этих двух значений представляет собой заряд, захваченный на поверхностные состояния $\Delta Q_{\text{захв}}$ при таком изменении поверхностного потенциала. Точка на кривых со значением поверхностного электростатического потенциала Y_{S1} была нами выбрана в качестве начала отсчета величины $\Delta Q_{\text{захв}}$, разумеется, только для удобства графического представления соотношения (9.10).

На практике обычно в качестве такой начальной точки, от которой отсчитывается изменение заряда, захваченного на быстрых поверхностных состояниях, выбирается либо точка с потенциалом, соответствующим плоским зонам ($Y_S = 0$), либо точка с равновесным значением поверхностного электростатического потенциала Y_{S0}. Считая заряд быстрых поверхностных состояний в выбранной начальной точке равным нулю, описанным методом можно получить значения захваченного быстрыми поверхностными состояниями заряда в функции от

поверхностного электростатического потенциала во всем диапазоне достигнутых в эксперименте значений последнего.

То обстоятельство, что значения заряда, захваченного быстрыми поверхностными состояниями, определяются при этом с точностью до произвольной константы, имеет вполне очевидный физический смысл. Во-первых, в эту константу входит заряд медленных поверхностных состояний, который имелся на поверхности образца в отсутствие внешнего поперечного электрического поля, и, как предполагается, оставался постоянным при получении всех точек экспериментальной кривой рис. 9.4. Во-вторых, в произвольную константу должен входить заряд и тех быстрых поверхностных состояний, заполнение которых не изменялось при всех значениях поверхностного электростатического потенциала, практически реализованных в эксперименте. Очевидно, что к числу этих поверхностных состояний относятся все те, энергетические уровни которых лежат достаточно далеко от диапазона изменения уровня Ферми на поверхности, т. е. расположены вблизи краев зон проводимости и валентной. Напомним, что обычно в опытах по эффекту поля не удается достигнуть диапазона изменения положения уровня Ферми на поверхности, превышающего 0,3—0,4 *в*, т. е. составляющего примерно половину ширины запрещенной зоны в германии.

Простейшим вариантом метода эффекта поля, в котором особенно наглядно контролируется выполнение условия квазиравновесия, является метод модуляции проводимости образца при воздействии прямоугольными поперечными импульсами напряжения. Принципиальная схема измерений по этому методу изображена на рис. 9.5. Важной чертой измерительной схемы является возможность балансировки паразитного емкостного сигнала при помощи моста, включенного между образцом и усилителем. Может показаться, что необходимость в такой балансировке в этом случае не столь уж велика, так как паразитные емкостные сигналы могут появиться только во время переходных процессов, соответствующих переднему и заднему фронтам импульса поперечного напряжения. Если оценивать характеристическое время этих

процессов произведением $R_{обр}C_к$, то легко убедиться, что это время много короче эффективного времени жизни, определяющего релаксационный процесс в самом образце. Однако в действительности переходные процессы в измерительной схеме в целом оказываются значительно более сложными и могут иметь весьма длительные компоненты, которые скажутся на результатах измерений.

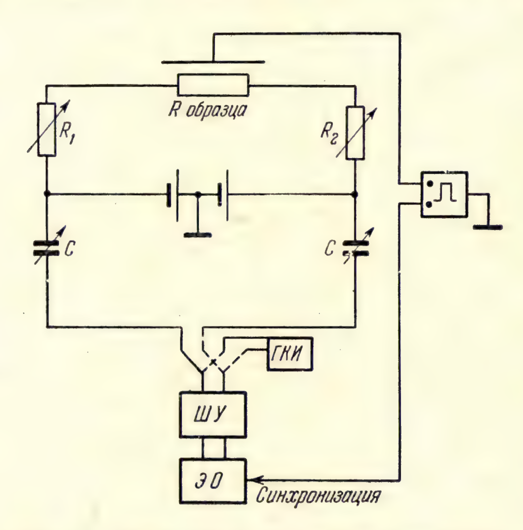


Рис. 9.5. Эффект поля на импульсном напряжении. *ГКИ* — генератор калибровочных импульсов, *ШУ* — широкополосный усилитель, *ЭО* — электронный осциллограф.

Балансировка паразитного сигнала производится при отсутствии тянущего постоянного тока I через образец, а при включении тока на экране осциллографа наблюдается усиленный полезный сигнал, характер которого показан на рис. 9.6. После первоначального всплеска, соответствующего индукции носителей заряда в образец поперечным полем, следует релаксационный процесс установления равновесия между носителями заряда в обеих зонах, а горизонтальный участок соответствует квазиравновесному состоянию с новым значением поверхностного электростатического потенциала Y_S. При обеспечении

режима генератора тока в цепи образца ($R_1 + R_2 \gg \gg R_{обр}$), изменение падения напряжения на нем ΔV, измеряемое осциллографом, пропорционально изменению его проводимости ΔG и связано с последним простым соотношением:

$$\Delta G = \frac{l}{b} \frac{\Delta V}{IR_{обр}^2}. \qquad (9.12)$$

Здесь l — длина образца, а b — его ширина, так что изменение проводимости ΔG получается уже отнесенным к единице поверхности образца, на которую действует поперечное поле. Если оно прикладывается к обеим большим граням образца, то в знаменатель должен быть введен коэффициент 2. Сами измерения выходного сигнала удобно производить путем сравнения с сигналом от генератора калибровочных импульсов (ГКИ), подаваемым непосредственно на вход усилителя.

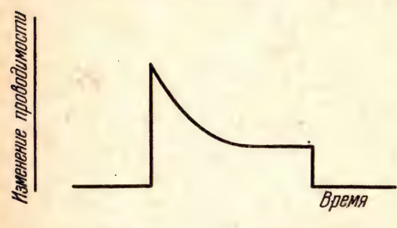


Рис. 9.6. Сигнал при измерениях методом эффекта поля на прямоугольных импульсах. Опущены экспериментально ненаблюдаемые сигналы, соответствующие зарядке и разрядке быстрых поверхностных состояний.

Воздействуя на образец импульсами поперечного напряжения разной величины и полярности, можно получить по точкам всю кривую изменения проводимости в зависимости от величины индуцированного в образец заряда, дальнейшая обработка которой была уже нами описана.

Следует подчеркнуть, что в описываемом варианте метода эффекта поля экспериментальный контроль осуществления требования квазиравновесности поверхности весьма прост и нагляден. Он сводится к контролю горизонтальности «полки» на протяжении промежутка времени, примерно на порядок превышающего время начального релаксационного процесса. В случае германия, например, для этого достаточна чувствительность измерительной схемы по переменному напряжению порядка 100 *мкв*, что предъявляет не слишком высокие требования к уровню собственных шумов широкополосного уси-

лителя. В принципе возможна также проверка близости характеристического времени релаксационного процесса и независимо измеренного при том же состоянии поверхности образца эффективного времени жизни избыточных носителей заряда. Такая проверка, однако, редко проводится на практике, так как для нее необходима весьма совершенная система балансировки переходных процессов, более эффективная, чем это требуется для вполне доброкачественных измерений поверхностной проводимости.

Отметим, наконец, что в ряде работ [51, 52] эффект поля на импульсном напряжении использовался для исследования захвата на медленные поверхностные состояния. При этом измерения поверхностной проводимости производились после включения напряжения через определенные промежутки времени достаточно большие, чтобы часть индуцированного заряда оказалась бы захваченной и на медленные поверхностные состояния. Сопоставляя полученную таким образом кривую изменения проводимости с кривой, когда захват происходил только на быстрые поверхностные состояния, можно обычным способом выделить заряд, захваченный на медленные состояния. Необходимо подчеркнуть, однако, что нет никаких оснований считать равновесным или квазиравновесным этот заряд, когда его величина однозначно определяется значением поверхностного потенциала. Соответственно, необоснованным является и определение концентраций и энергетических положений уровней медленных поверхностных состояний обычными методами интерпретации полученных таким способом экспериментальных данных.

В ряде отношений более удобным методом определения поверхностного электростатического потенциала является эффект поля на больших синусоидальных сигналах [53]. Принципиальная схема измерений по этому варианту метода изображена на рис. 9.7. Основное ее отличие заключается в том, что вместо прямоугольных импульсов напряжения на конденсатор эффекта поля подается большой синусоидальный сигнал, период которого $T_{\text{пер}}$ должен удовлетворять следующему условию:

$$\tau_{\text{захв}}^{\text{быстр}},\ \tau_{\text{рек}} \ll T_{\text{пер}} \ll \tau_{\text{захв}}^{\text{медл}}. \tag{9.13}$$

Очевидно, что выполнение этого условия обеспечивает квазиравновесность состояния поверхности полупроводника в любой момент времени, поскольку равновесное заполнение быстрых поверхностных состояний и установление равновесия между носителями заряда в зонах практически безынерционно следуют за изменениями мгновенных значений поперечного электрического поля,

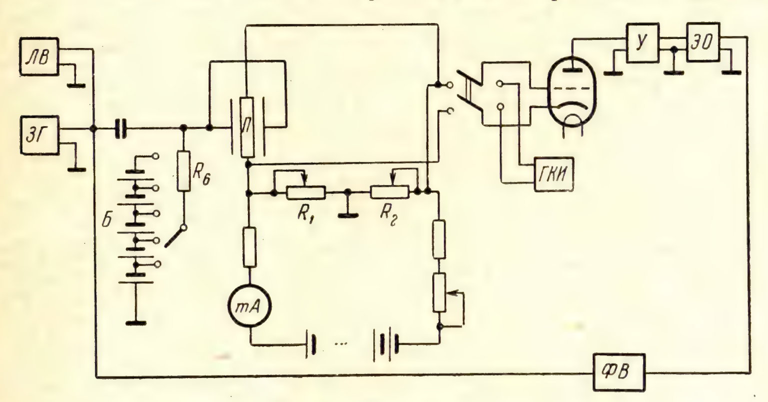


Рис. 9.7. Принципиальная схема измерений по методу эффекта поля на синусоидальном напряжении. *ЛВ* — ламповый вольтметр, *ЭО* — электронный осциллограф, *ЗГ* — звуковой генератор, *У* — усилитель, *ФВ* — фазовращатель, *ГКИ* — генератор калибровочных импульсов, *П* — образец полупроводника.

а процесс захвата на медленные поверхностные состояния вообще не успевает развиваться.

При измерениях на большом синусоидальном напряжении балансировка паразитного емкостного сигнала имеет первостепенное значение, и поэтому мы остановимся на этом вопросе несколько подробнее [54]. С помощью переменных сопротивлений R_1 и R_2, образующих вместе с распределенной емкостью электрод — образец мостовую схему, паразитный сигнал может быть сбалансирован таким образом, что он станет одинаковым по амплитуде и фазе на обоих концах образца. При этом, естественно, ни один из концов образца не может заземляться, а сигналы с обоих концов образца должны быть поданы на сетку и катод вычитающей лампы для их взаимного уничтожения. Чтобы не шунтировать образец малым катодным сопротивлением этой лампы, в схему вводится

катодный повторитель, а для симметризации входа и сигнал на сетку вычитающей лампы также подается через катодный повторитель с потенциометром на выходе для точного баланса. Полезные сигналы с концов образца, возникающие при протекании через него измерительного постоянного тока *I*, приходят на сетку и катод вычитающей лампы в противофазе и складываются на аноде.

Сигнал с анода вычитающей лампы подается на усилитель *У* с полосой пропускания от 2 *гц* до 2 *Мгц* и коэффициентом усиления порядка 100, что оказывается достаточным, во всяком случае для исследования эффекта поля на образцах германия с удельным сопротивлением в $20 \div 30$ *ом · см* при комнатных температурах. С усилителя сигнал поступает на вертикальный вход осциллографа, тогда как на его горизонтальный вход подается напряжение со звукового генератора *ЗГ*, соединенного с электродом конденсатора эффекта поля. Поскольку фаза сигнала, приходящего на вертикальный вход осциллографа, может отличаться от фазы напряжения, воздействующего на образец, в цепь развертывающего напряжения вводится фазовращатель *ФВ*. Величина измеряемого сигнала калибруется подачей импульсов известной амплитуды от генератора калибровочных импульсов *ГКИ* непосредственно на вход усилителя и с помощью соотношения (9.12) пересчитывается на изменение проводимости образца.

Если соотношение характеристик релаксационных процессов в образце и периода изменения внешнего напряжения соответствует условию (9.13), а схема должным образом отрегулирована, то на экране осциллографа должна наблюдаться кривая без петель, представляющая собой зависимость проводимости образца от мгновенной величины напряженности поперечного электрического поля (рис. 9.8). Наличие минимума на этой кривой, которую мы для краткости будем в дальнейшем называть *кривой эффекта поля*, позволяет провести ее обработку, как это описано выше. В схему обычно вводится батарея *Б*, включение которой позволяет смещать всю кривую эффекта поля в ту или иную сторону за счет изменения величины поверхностного электростатического

потенциала Y_{S0}, соответствующей моменту равенства нулю напряженности переменного электрического поля.

Очевидным удобством метода эффекта поля на больших синусоидальных сигналах является его экспрессность, поскольку кривая эффекта поля измеряется здесь не по точкам, а сразу — фотографированием ее с экрана осциллографа. Необходимо подчеркнуть, что это

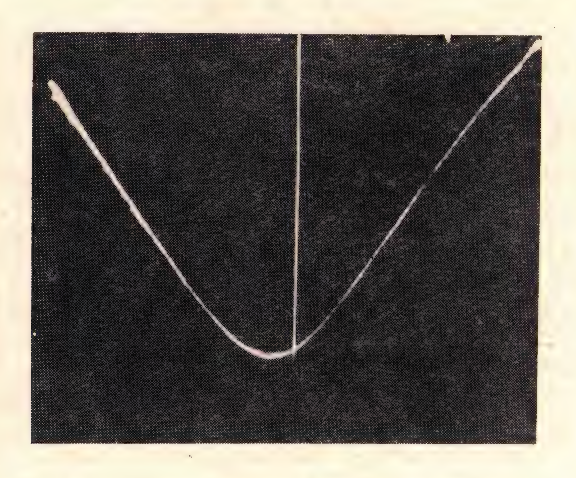


Рис. 9.8. Осциллограмма кривой эффекта поля.

различие является вопросом не только и даже не столько удобства, сколько возможности избегнуть существенных ошибок при получении и интерпретации экспериментальных данных. Дело в том, что рассмотренная выше зависимость захваченного быстрыми поверхностными состояниями заряда от поверхностного электростатического потенциала и аналогичная ей зависимость скорости поверхностной рекомбинации имеют ценность только в том случае, если концентрации центров захвата и рекомбинации не изменяются в ходе получения соответствующих зависимостей. В противном случае захваченный заряд или скорость поверхностной рекомбинации являются функцией двух переменных, из которых одна неизвестна и не поддаются теоретической обработке.

В то же время, при построении соответствующих зависимостей по точкам, когда получение всей кривой требует значительного времени, могут происходить и, как показал опыт, действительно происходят значительные изменения в концентрациях и значениях параметров быстрых (в том числе и рекомбинационных) поверхностных состояний за время получения таких зависимостей. Об одной из причин таких изменений уже говорилось ранее в связи с описанием метода газового цикла. Она связана с изменением газового окружения образца, а, соответственно, и равновесного адсорбционного покрытия. Подобные же изменения могут иметь место, как оказалось, и при постоянстве состава газовой среды, и даже в вакууме, за счет изменений в адсорбционной способности самого образца при воздействии на его поверхность поперечных электрических полей или при поглощении им света. Первый из этих эффектов, получивший название «эффект накопления», наблюдался как при действии импульсных, так и синусоидальных электрических полей [49, 50]. Более подробно он будет рассмотрен дальше, пока же ограничимся указанием, что он заключался в более или менее заметном изменении заряда медленных поверхностных состояний и концентраций быстрых и рекомбинационных поверхностных состояний в зависимости от амплитуды импульсного или синусоидального напряжения, воздействующего на поверхность образца. Очевидно, что при наличии существенного «эффекта накопления» исследование захвата или поверхностной рекомбинации в зависимости от поверхностного электростатического потенциала не может быть корректно выполнено при измерениях по точкам. В случае использования описанного варианта метода больших синусоидальных сигналов «эффект накопления» не может играть существенной роли, поскольку временем получения всей кривой эффекта поля является в этом случае время фотографирования оциллограммы. При чувствительной пленке это могут быть десятые и даже сотые доли секунды (если, конечно, период изменения поперечного электрического поля еще несколько меньше), так что, проводя последовательные фотографирования, можно даже изучать саму кинетику эффекта накопления.

Возможность неконтролируемых ошибок за счет эффекта накопления возникает, разумеется, не только в импульсном варианте эффекта поля, но и в его синусоидальных вариантах, в которых получение кривой эффекта поля производится по точкам.

Одним из таких вариантов метода является мостовая схема А. Мэни [55], широко используемая в работах

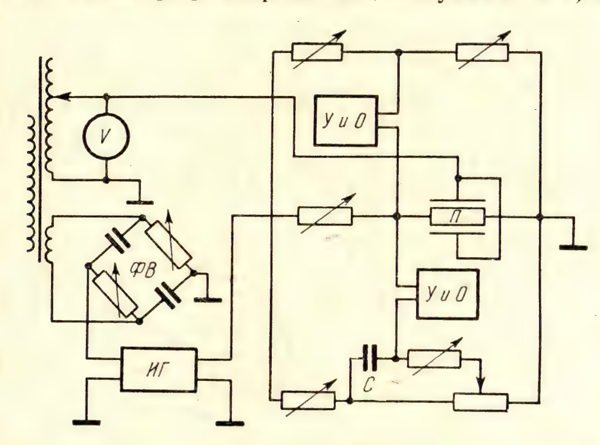


Рис. 9.9. Схема двойного моста для измерений поверхностной проводимости на синусоидальном напряжении и эффективного времени жизни избыточных носителей заряда на малых инъектирующих импульсах. *У* и *О* — усилитель и осциллограф, *ФВ* — фазовращатель, *ИГ* — импульсный генератор, *П* — образец полупроводника.

возглавляемой им группы исследователей [М12]. Схема, приведенная на рис. 9.9, является двойным местом, дающим возможность одновременного измерения поверхностной проводимости и эффективного времени жизни избыточных носителей заряда. Ко второй ее функции мы вернемся несколько позже, пока же отметим, что измерения поверхностной проводимости осуществляются в этой схеме в моменты максимумов синусоидального напряжения, воздействующего на поверхность образца. Для получения полной кривой эффекта поля необходимо проводить измерения при разных значениях амплитуды поперечного электрического поля, которая задает квазиравновесные значения поверхностного потенциала. Де-

тальное описание рабочей схемы такого моста приведено в статье [56].

В экспериментальных исследованиях по методу эффекта поля применялись многочисленные видоизменения описанных выше основных схем. Наиболее принципиальным из них является использование переменного измерительного напряжения с последующей частотной фильтрацией сигнала для устранения паразитных емкостных сигналов. Некоторые из таких схем описаны в книге [M11].

§ 10. Исследование захвата носителей заряда на поверхности методом поверхностной емкости

При описании методики эффекта поля нами было сделано весьма существенное для этого метода предположение, что величина индуцируемого в образец заряда связана простым соотношением с мгновенным значением приложенной разности потенциалов:

$$Q_{\text{инд}} = C_{\text{к}} V, \tag{10.1}$$

где емкость конденсатора эффекта поля $C_{\text{к}}$ не зависит от напряжения. Между тем очевидно, что конденсатор эффекта поля включает в себя две последовательно соединенные емкости: геометрическую емкость зазора между металлическим электродом и поверхностью полупроводника $C_{\text{к}}$ и поверхностную емкость, состоящую из емкости приповерхностного слоя пространственного заряда $C_{\text{пр. зар}}$ и емкости, соответствующей захвату на поверхностные состояния.

Поверхностная емкость, как было подробно рассмотрено в § 4, зависит от внешней разности потенциалов, что ставит под сомнение саму возможность использования соотношеиня (10.1). Однако поскольку эти емкости соединены последовательно, полная емкость конденсатора эффекта поля будет:

$$C = \frac{C_{\text{к}} C_{\text{пов}}}{C_{\text{к}} + C_{\text{пов}}}. \tag{10.2}$$

Отсюда вытекает условие справедливости уравнения (10.1):

$$C_{\text{пов}} \gg C_{\text{к}}, \tag{10.3}$$

при выполнении которого емкость конденсатора эффекта поля с хорошей точностью равна его геометрической емкости. Обычно в экспериментах эффекта поля условие (10.3) осуществляется за счет относительно большой толщины воздушного зазора или диэлектрической прокладки конденсатора и проверяется по независимости измеряемой величины емкости конденсатора от амплитуды переменного напряжения и налагаемого на него постоянного смещения. С другой стороны, при обратном соотношении между величинами обеих емкостей:

$$C_{\text{к}} \gg C_{\text{пов}} \qquad (10.4)$$

емкость конденсатора эффекта поля будет равна поверхностной емкости, зависимость которой от напряженности поперечного поля можно изучать непосредственно. Практически условие (10.4) может быть осуществлено одним из двух способов: либо нанесением металлического электрода непосредственно на тонкую диэлектрическую пленку окисных или иных соединений вещества полупроводника, покрывающую его поверхность, либо проведением измерений с образцом, погруженным в электролит.

В первом случае большая величина геометрической емкости достигается за счет малой толщины «естественной» диэлектрической пленки, которую зачастую даже приходится несколько утолщать искусственным путем для достижения необходимой электрической прочности и уменьшения токов утечки. Обычно для этого используется метод катодного напыления диэлектрика, часто с реакцией.

Во втором случае геометрическая емкость может быть сделана еще большей путем анодного растворения «естественной» диэлектрической пленки в электролите (так называемая анодная пассивация). Тогда в нее входит только емкость слоя Гельмгольца, возникающего на границе полупроводник — электролит, величина которой может достигать очень больших значений: до 100 *мкф/см*^{2}. При этом условие (10.4) оказывается выполненным во всем практически доступном диапазоне изменения поверхностной емкости $C_{\text{пов}}$, однако приходится считаться с наличием тока, текущего через границу раздела.

При выполнении условия (10.4) в эксперименте может быть непосредственно измерена дифференциальная поверхностная емкость, которая, в соответствии с результатами § 4, представляет собой сумму двух параллельно включенных емкостей:

$$C_{\text{пов}} = C_{\text{пр. зар}} + C_{\text{захв}}. \tag{10.5}$$

Поскольку зависимость емкости пространственного заряда $C_{\text{пр. зар}}$ от поверхностного потенциала может быть вычислена теоретически, экспериментальные данные по соответствующей зависимости полной поверхностной емкости могут быть использованы для изучения явления захвата.

В соответствии с определением поверхностной емкости как величины дифференциальной, она должна измеряться на малом переменном сигнале, тогда как значения поверхностного потенциала, ее определяющие, должны задаваться величиной и знаком постоянного потенциала смещения, наложенного на конденсатор. Соответственно экпериментальные данные будут представлять собой зависимость дифференциальной поверхностной емкости от потенциала смещения. Если бы в конденсаторе отсутствовали токи утечки, а на поверхности полупроводника не было поверхностных центров захвата, тогда приложенное извне напряжение смещения падало бы целиком в приповерхностной области пространственного заряда. Иначе говоря, изменение поверхностного электростатического потенциала при наложении внешнего смещения было бы точно равно потенциалу смещения. При этом для преобразования шкалы потенциалов смещения в шкалу поверхностных электростатических потенциалов необходима только одна точка сравнения, которой, естественно, может служить минимум емкости слоя пространственного заряда. Напомним, что значение поверхностного электростатического потенциала, соответствующее минимуму емкости слоя пространственного заряда, определяется объемными свойствами образца и может быть рассчитано теоретически.

Таким образом, измерения дифференциальной поверхностной емкости в идеальном случае конденсатора без утечек и поверхности полупроводника без

поверхностных центров захвата могут служить для определения значений поверхностного электростатического потенциала, соответствующих различным величинам потенциалов смещения.

Значительно сложнее дело обстоит в реальных случаях. Наличие утечек, особенно больших при проведении эксперимента в электролитах, приводит к тому, что часть потенциала смещения, причем, конечно, зависящая от величины и знака смещения, падает на сопротивлении утечки. Экранировка приповерхностной области пространственного заряда изменением заряда, захваченного на поверхностных состояниях, еще более усложняет связь между потенциалом смещения и изменением поверхностного электростатического потенциала. Единственным выходом из положения является установление такой связи дополнительным экспериментом по измерению поверхностного электростатического потенциала одним из описанных в предыдущем параграфе методов. Тогда в результате этих двух экспериментов — измерения дифференциальной поверхностной емкости в зависимости от потенциала смещения и измерения значений поверхностного электростатического потенциала, соответствующих различным потенциалам смещения, может быть получена искомая зависимость поверхностной емкости от поверхностного потенциала. Сопоставление экспериментальной кривой с теоретически рассчитанной зависимостью для емкости слоя пространственного заряда позволяет выделить для последующей теоретической интерпретации дифференциальную емкость, соответствующую захвату на поверхностные состояния.

Совершенно очевидно, что проведение подобных исследований на различных частотах малого переменного сигнала позволяет существенно расширить возможности метода. Измерения в области достаточно низких частот, где захват носителей заряда на быстрые поверхностные состояния заведомо успевает следить за изменением мгновенных значений напряжения малого переменного сигнала, дают информацию только о квазиравновесном захвате. Из этих измерений, подобно случаю исследования квазиравновесной поверхностной проводимости в обычном эффекте поля, могут быть получены данные

о концентрациях поверхностных центров захвата и распределении соответствующих им уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне энергий на поверхности. При проведении исследований в области более высоких частот, когда частота малого переменного сигнала начинает становится сравнимой с величиной, обратной времени релаксации процесса захвата на некоторые группы поверхностных центров, будет наблюдаться дисперсия измеряемого сигнала. По характеру этой дисперсии можно судить о временах релаксации процесса захвата, а, следовательно, и о сечениях захвата носителей заряда поверхностными центрами. В этом случае физика явления также вполне аналогична случаю исследования неравновесной поверхностной проводимости в обычном эффекте поля, за тем исключением, что поверхностная емкость связана с захватываемой частью индуцированных полем носителей заряда, а проводимость — с остающимися свободными. В § 13 настоящей главы несколько более подробно будет обсужден вопрос об исследованиях частотной зависимости эффекта поля на синусоидальном напряжении и эффекта поля на прямоугольных импульсах напряжения. Основные результаты этого параграфа, касающиеся измерений на малых сигналах, легко могут быть перенесены и на случай исследования поверхностной емкости.

§ 11. Измерение скорости поверхностной рекомбинации

а) Методы, основанные на измерении эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в образце полупроводника. Из результатов главы I следует, что когда процессы прилипания в объеме полупроводника отсутствуют, а объемное время жизни избыточных носителей заряда известно, скорость поверхностной рекомбинации может быть определена путем измерения эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в образце подходящей формы. В простейшем случае тонкой прямоугольной пластины толщины d соотношение между этими величинами имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\tau_{эфф}} = \frac{1}{\tau_{об}} + \frac{2S}{d}. \qquad (11.1)$$

Поскольку измерения эффективного времени жизни, за исключением иных требований к размерам образцов, ничем не отличаются от измерений объемного времени жизни избыточных носителей заряда, то для них пригодны практически все весьма многочисленные методы измерения последнего. Эти методы подробно описаны, например, в монографии [M14], и поэтому мы ограничимся лишь перечислением основных физических явлений, положенных в их основу, и некоторыми замечаниями, специфическими для измерения скорости поверхностной рекомбинации.

1. *Измерение стационарной избыточной проводимости.* Наиболее широко используется внутренний фотоэффект вблизи длинноволнового края полосы фундаментального поглощения света веществом полупроводника. В ряде случаев применяется и ионизация квантами более высоких энергий, а также ионизация частицами. При поглощении рентгеновских и γ-квантов, а также ионизации электронами или другими частицами, процессы существенно усложняются за счет ударной ионизации, комптон-эффекта и индуцированного рентгеновского излучения. Однако все эти процессы протекают относительно быстро (по сравнению с временем рекомбинации) и, в конечном счете, приводят лишь к увеличению эффективного квантового выхода до значений, существенно превышающих единицу.

Стационарная избыточная проводимость, как было ранее показано, выражается следующим простым соотношением:

$$G_{\text{ф}} = q(\mu_n + \mu_p)\beta J \tau_{\text{эфф}}, \tag{11.2}$$

где β — эффективный квантовый выход, а J — количество квантов излучения или частиц, падающих на квадратный сантиметр поверхности образца за вычетом отраженных или прошедших сквозь него.

Хотя измерения эффективного времени жизни избыточных носителей заряда по избыточной проводимости чрезвычайно просты в принципе, практически они представляют значительные трудности. Даже в наиболее простом случае собственной фотопроводимости, когда величина квантового выхода близка к единице, абсо-

лютные измерения количества поглощенных квантов света являются достаточно сложной задачей. Поэтому такой метод практически не применяется в качестве абсолютного метода измерения времени жизни. Однако, как мы увидим в дальнейшем, он весьма часто используется для относительных измерений изменений эффективного времени жизни, обусловленных изменениями скорости поверхностной рекомбинации. В этом случае соотношение (11.2) может быть записано в виде

$$C_{\text{ф}} = K\tau_{\text{эфф}} \tag{11.3}$$

и константа K определяется путем градуировочного измерения одного значения $\tau_{\text{эфф}}$ каким-либо другим методом.

2. *Измерения кинетики избыточной проводимости.* Этот метод получил весьма широкое распространение в самых различных вариантах.

Один из наиболее распространенных заключается в *измерении затухания фотопроводимости*, возбуждаемой прямоугольными импульсами света. При длительности заднего фронта светового импульса от десятых долей до единиц микросекунд, что легко осуществляется с помощью ламп-вспышек, можно надежно измерять эффективные времена жизни с нижним пределом от единиц до десятка микросекунд. Это, в свою очередь, обеспечивает возможность измерения всех значений скорости поверхностной рекомбинации в германии, например, отвечающих условию $S \ll 2D/d$, при выполнении которого эффективная константа релаксации может быть выражена в виде соотношения (7.43).

Наряду с измерением затухания фотопроводимости, широкое применение находят также методы *измерения эффективного времени жизни* по частотной зависимости фотопроводимости и по сдвигу фаз между фотопроводимостью и возбуждающим светом [58].

Одно время некоторое распространение получили методы измерения объемного и эффективного времени жизни по кинетике избыточной проводимости, обусловленной инъекцией носителей заряда через неомический контакт. В разных вариантах этого метода исследовалось либо затухание избыточной проводимости

после прекращения действия инъектирующего импульса, либо ее нарастание во время действия такого импульса [55]. Хотя эти методы имеют ряд преимуществ, позволяя построить сравнительно простые, чисто электронные схемы для измерений, у них есть и существенный недостаток, связанный с необходимостью создания к образцам специальных контактов, обладающих слабо инъектирующими свойствами. Рецептура и технология изготовления таких контактов не слишком сложны (для германия обычно применяется вплавление олова с добавками легирующих примесей типа, противоположного преобладающим в образце), но все же требуют бо́льшего труда и аккуратности, чем изготовление омических контактов. Кроме того, как правило, слабо инъектирующие контакты пригодны для работы в значительно более узкой области температур, чем омические. Все эти обстоятельства привели к тому, что измерения времени жизни, использующие инъекцию избыточных носителей заряда через неомический контакт, особо широкого распространения не получили.

3. *Измерения эффективной длины диффузионного смещения избыточных носителей заряда.* При не слишком больших значениях скорости поверхностной рекомбинации, отвечающих уже упоминавшемуся ранее условию $S \ll 2D/d$, распределение избыточных носителей заряда вдоль образца от места их генерации при $x = 0$ может быть выражено обычным соотношением:

$$\Delta n = \text{const}\exp\left(-\frac{x}{L_{\text{эфф}}}\right). \tag{11.4}$$

Здесь эффективная длина диффузионного смещения $L_{\text{эфф}} = \sqrt{D\tau_{\text{эфф}}}$ связана со скоростью поверхностной рекомбинации соотношением, непосредственно вытекающим из уравнения (7.43):

$$\frac{1}{L_{\text{эфф}}^2} = \frac{1}{L_{\text{об}}^2} + \frac{2S}{dD}. \tag{11.5}$$

На использовании этого соотношения базируются методы определения скорости поверхностной рекомбина-

ции из измерений длины диффузионного смещения, также достаточно подробно описанные в литературе [M14].

В случае, когда скорость поверхностной рекомбинации не мала и значения ее на обеих больших гранях образца различны, соотношение остается справедливым, однако второе слагаемое в (11.5) должно быть заменено величиной α^2, связанной со значениями скорости поверхностной рекомбинации S_1 и S_2 следующим уравнением [57]:

$$\left(D\alpha - \frac{S_1 S_2}{D\alpha}\right) \operatorname{tg}(\alpha d) = S_1 + S_2. \quad (11.6)$$

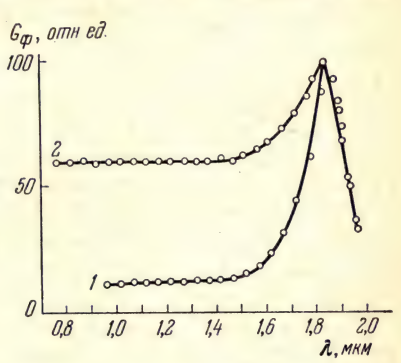


Рис. 11.1. Спектральная зависимость фотопроводимости двух образцов германия с разными значениями скорости поверхностной рекомбинации.

б) Метод, основанный на исследовании спектральной зависимости фотопроводимости. Известно, что спектральная зависимость фотопроводимости полупроводников вблизи длинноволнового края полосы фундаментального поглощения света имеет весьма своеобразный характер (рис. 11.1). Эту зависимость удалось объяснить привлекая представления о рекомбинации избыточных носителей заряда на поверхности полупроводника и изменении характера генерации избыточных носителей с изменением длины волны возбуждающего света [30, 59]. Из представленной на рис. 11.2 зависимости коэффициента поглощения света от его длины волны следует, что с уменьшением длины волны все бо́льшая доля актов генерации приходится на приповерхностный слой полупроводника. Соответственно и рекомбинация посредством поверхностных центров должна иметь все возрастающее значение, что и определяет характер кривой рис. 11.1.

На первый взгляд может показаться, что приведенное объяснение противоречит основному условию возможности введения понятия скорости поверхностной

рекомбинации — ее независимости от условий генерации избыточных носителей заряда. На самом деле это, разумеется, не так, ибо от условий генерации зависит не скорость, а темп поверхностной рекомбинации, т. е. количество актов рекомбинации в единицу времени. Это значит, что от условий генерации будет зависеть результирующий уровень инъекции, который и определяет фотопроводимость.

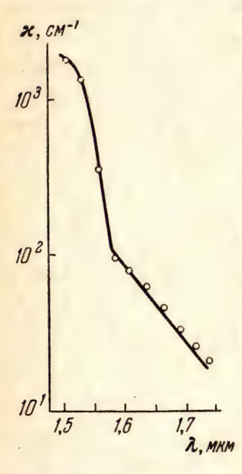


Рис. 11.2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения света германием вблизи края фундаментального поглощения.

В работах [59, 60] были разработаны относительно простые методы использования характера спектральной зависимости фотопроводимости для определения скорости поверхностной рекомбинации. При выводе в § 6 соотношения для стационарной фотопроводимости образца полупроводника, мы с самого начала предположили чисто поверхностную генерацию, вследствие чего коэффициент поглощения света не вошел в полученное соотношение. Если решать более общую задачу, то в области сильного поглощения ($\varkappa L \gg 1$ и $\varkappa d \gg 1$) можно получить выражение для стационарной фотопроводимости в следующем виде:

$$G_{\Phi} = AJ_0\left(1 + \frac{S}{D}\frac{1}{\varkappa}\right), \qquad (11.7)$$

где J_0 — число квантов, падающих на единицу поверхности полупроводника в единицу времени, а коэффициент A зависит от параметров вещества полупроводника, но не зависит от коэффициента поглощения света $\varkappa$. Предполагается, что входящие в коэффициент A величины квантового выхода и коэффициента отражения света не зависят от длины волны в области сильного поглощения света. Из (11.7) непосредственно следует, что отрезок, отсекаемый продолжением прямой $G_{\Phi} = f(1/\varkappa)$ от оси абсцисс, $a = -D/S$ при любом значении A. Это означает, что по оси ординат можно откладывать любые ве-

личины, пропорциональные фотопроводимости, например, величину фототока.

На рис. 11.3 приведены подобные прямые, построенные по экспериментальным данным рис. 11.1 и 11.2. Продолжение этих прямых до их пересечения с осью абсцисс дает возможность определить значения скоростей поверхностной рекомбинации, соответствующие обоим видам поверхностной обработки. Они оказались равными 220

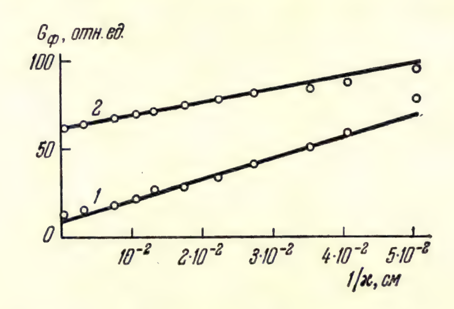


Рис. 11.3. Зависимость фотопроводимости от величины, обратной коэффициенту поглощения света германием (по данным рис. 11.1 и 11.2).

и 1200 *см/сек*, причем измерения другими методами дали весьма близкие результаты.

Поскольку приведенные экспериментальные данные подтверждают справедливость основных физических предпосылок метода, во всяком случае для германия *), он может быть еще упрощен. Измерения фотопроводимости или фототока могут быть выполнены только при двух длинах волн, относящихся к области сильного поглощения, где справедливо соотношение (11.7).

---

*) В самое последнее время выяснились некоторые обстоятельства, осложняющие возможность применения метода, во всяком случае при пониженных температурах. Дело в том, что рассеяние света внутри образца может привести к изменению условий на контактах, даже при большом их удалении от области освещения [270]. При этом фотопроводимость будет определяться не только зависимостью от коэффициента поглощения, но и условиями на контактах, также изменяющимися с длиной волны света.

Тогда

$$S = D\varkappa_1 \frac{\alpha - 1}{1 - \alpha \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}}, \qquad (11.8)$$

где $\alpha = \frac{G_{ф1}}{G_{ф2}} = \frac{I_{ф1}}{I_{ф2}}$ — отношение фотопроводимостей или величин фототока, а $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — соответствующие значения коэффициента поглощения. В случае германия, область длин волн, где целесообразно проводить эти измерения, лежит между 1,3 и 1,8 *мкм*.

в) Метод, использующий фотогальваномагнитный эффект. Фотогальваномагнитный эффект (ФГМ-эффект), впервые обнаруженный И. К. Кикоиным и М. М. Носковым [61], широко используется для исследования рекомбинационных процессов в полупроводниках. По сути дела, он представляет собой разновидность эффекта Холла, в которой ток сквозь образец заменен диффузионным потоком избыточных носителей заряда от освещаемой поверхности в глубь образца полупроводника. Мы не будем здесь рассматривать теорию ФГМ-эффекта, приведенную в ряде учебных пособий и монографий (см., например, [М14]), а коротко остановимся на описании только одного, так называемого компенсационного метода измерений [62]. Идея этого метода состоит в компенсации ЭДС ФГМ-эффекта изменением падения напряжения на образце за счет фотопроводимости, вызванной тем же освещением образца, что и ФГМ-эффект. Если образец полупроводника, помещенный в магнитное поле, освещать модулированным светом, то между его торцами возникнет переменная ЭДС ФГМ-эффекта. Проводимость образца также будет изменяться во времени с частотой модуляции света. Если через образец, включенный по схеме генератора тока, пропускать некий постоянный ток, то, при правильном подборе его величины и направления, всегда можно добиться взаимной компенсации между ЭДС ФГМ-эффекта и падением напряжения за счет фотопроводимости. При этом усилитель переменного тока, включенный в цепь образца, зарегистрирует отсутствие модулированного сигнала в цепи, а по величине постоянного тока, соответствующей условию компенсации, можно судить о рекомбинационных характери-

стиках образца. Принципиальная схема измерений по этому методу изображена на рис. 11.4. Основным преимуществом метода, по сравнению с непосредственным измерением ЭДС ФГМ-эффекта, является отсутствие необходимости знать скорость генерации избыточных носителей заряда, которая выпадает из окончательного уравнения. Общее выражение для ЭДС ФГМ-эффекта для прямоугольного образца полупроводника длины l, тол-

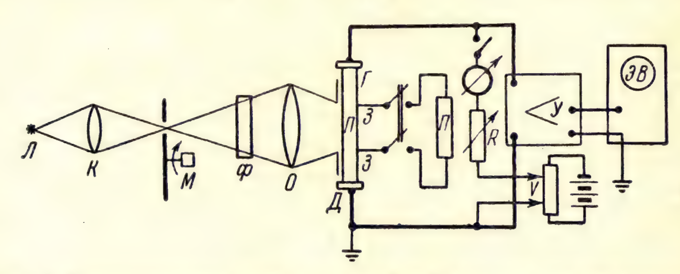


Рис. 11.4. Принципиальная схема измерений ФГМ-эффекта компенсационным методом. *Л* — источник света, *К*, *О* — конденсоры, *М* — модулятор, *Ф* — фильтр, *Д* — диафрагма, *П* — образец полупроводника, *V* — компенсирующее напряжение, *У* — усилитель, *ЭВ* — электронный вольтметр.

щина d и ширины b, в случае слабых магнитных полей ($\mu H/c \ll 1$) и при условии достаточного сильного поглощения ($\varkappa L \gg 1$ и $\varkappa d \gg 1$), имеет следующий вид:

$$V_{\text{ФГМ}} = \frac{AJ_0\beta}{B + \beta J_0}, \tag{11.9}$$

где коэффициенты A и B выражаются соотношениями:

$$A = b\,\frac{\gamma H}{c}\,\frac{D}{L}\,\frac{\frac{D}{LS_1}\left(\operatorname{ch}\frac{d}{L} - 1\right) + \operatorname{sh}\frac{d}{L}}{\frac{D}{LS_2}\operatorname{sh}\frac{d}{L} + \operatorname{ch}\frac{d}{L} - 1}, \tag{11.10}$$

$$B = \frac{d}{L}\,\frac{\sigma_0}{q\,(\mu_n + \mu_p)}\,\frac{S_1\left(1 + \frac{D^2}{L^2 S_1 S_2}\right)\operatorname{sh}\frac{d}{L} + \frac{D\,(S_1 + S_2)}{LS_1 S_2}\operatorname{ch}\frac{d}{L}}{\frac{D}{LS_2}\operatorname{sh}\frac{d}{L} + \operatorname{ch}\frac{d}{L} - 1}. \tag{11.11}$$

Здесь σ_0 — удельная электропроводность полупроводника, γ — коэффициент порядка единицы, зависящий от механизма рассеяния, а β, — как обычно, квантовый выход.

Остальные обозначения тоже обычные, причем S_1 относится к освещаемой, а S_2 — к неосвещаемой поверхности.

В случае достаточно высоких уровней возбуждения, когда $\beta J_0 \gg B$, $V_{\text{ФГМ}} = A$, и представляется таким образом возможность прямых измерений, не используя метода компенсации. Полагая в (11.10) $d \ll L$, получаем:

$$V_{\text{ФГМ}} = b\,\frac{\gamma H}{c}\,S_2. \quad (11.12)$$

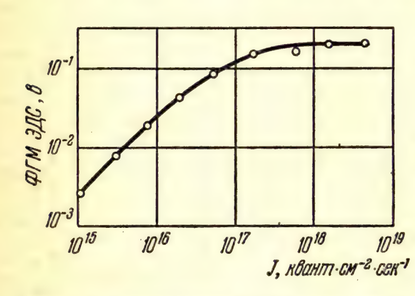


Рис. 11.5. Зависимость ЭДС фотомагнитного эффекта от интенсивности освещения.

Экспериментальным критерием достаточности уровня возбуждения является достижение насыщения в зависимости ЭДС ФГМ-эффекта от интенсивности освещения (рис. 11.5). Как видно из рисунка, области насыщения соответствуют довольно высокие интенсивности освещения, что затрудняет практическое применение этого метода.

В области низких уровней возбуждения, когда $B \gg \beta J_0$, формула (11.9) приводится к виду:

$$V_{\text{ФГМ}} = \frac{AJ_0}{B} =$$

$$= b\,\frac{\gamma H}{c}\,\frac{D}{d}\,\frac{q\,(\mu_n + \mu_p)}{\sigma_0}\,\frac{\dfrac{D}{LS_1}\left(\operatorname{ch}\dfrac{d}{L} - 1\right) + \operatorname{sh}\dfrac{d}{L}}{S_1\left(1 + \dfrac{D^2}{L^2 S_1 S_2}\right)\operatorname{sh}\dfrac{d}{L} + \dfrac{D\,(S_1 + S_2)}{LS_1S_2}\operatorname{ch}\dfrac{d}{L}}\,\beta J_0 \quad (11.13)$$

и в случае $d \ll L$

$$V_{\text{ФГМ}} = b\,\frac{\gamma H}{c}\,\frac{D}{L}\,\frac{q\,(\mu_n + \mu_p)}{\sigma_0}\,\frac{\beta J_0}{S_1\left(1 + \dfrac{D^2}{L^2 S_1 S_2}\right)\dfrac{d}{L} + \dfrac{D\,(S_1 + S_2)}{LS_1S_2}}. \quad (11.14)$$

Наконец, если значения скорости поверхностной рекомбинации на обеих гранях равны между собой и не слишком

велики, так что выполняется неравенство $SL/D \ll 1$, то

$$V_{\text{ФГМ}} = b\frac{\gamma H}{c}\frac{q(\mu_n+\mu_p)}{\sigma_0}\frac{DS}{d}\beta J_0. \qquad (11.15)$$

С другой стороны, при прохождении через образец постоянного тока I_0, падение напряжения в нем за счет модуляции проводимости образца светом будет:

$$V_{\text{ф}} = I_0 \Delta R \approx I_0 R_0^2 G_{\text{ф}}. \qquad (11.16)$$

Здесь R_0 — сопротивление образца, $\Delta R \ll R_0$ — изменение его в результате освещения и $G_{\text{ф}}$ — полное изменение проводимости образца при освещении, т. е. его фотопроводимость, подсчитанная нами в § 6.

В случае тонкого образца $(d/L \ll 1)$ и одинаковых значений скорости поверхностной рекомбинации на обеих гранях:

$$V_{\text{ф}} = I_0 R_0^2 q(\mu_n+\mu_p)\frac{b}{l}\beta J_0 \tau_{\text{эфф}}. \qquad (11.17)$$

Приравнивая соотношения (11.15) и (11.17), получаем в предположении, что поверхностная рекомбинация доминирует в $\tau_{\text{эфф}}$, так что $\tau_{\text{эфф}} \approx d/2S$:

$$S^2 = E_0\frac{d^2}{2D}\frac{c}{\gamma H}, \qquad (11.18)$$

где $E_0 = I_0 R_0/l$ — напряженность постоянного электрического поля в образце.

г) Метод, использующий магнитоконцентрационный эффект. При определенных условиях воздействие магнитного поля на потоки носителей заряда в образце полупроводника может приводить к отклонениям концентраций носителей заряда от их термодинамически равновесных значений. Как показано в работе [63], этими условиями являются: относительно малая толщина образца, сравнимая с длиной диффузионного смещения избыточных носителей заряда, и различие значений скорости поверхностной рекомбинации на обеих больших гранях образца. При этом изменение сопротивления образца в магнитном поле содержит, помимо обычного члена, пропорционального H^2, второй член, линейно зависящий

от напряженности магнитного поля H. Теоретическое выражение для второго члена имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho_0} = 2AEH \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2 + \frac{d}{\tau}}, \qquad (11.19)$$

где E — напряженность электрического поля, а коэффициент A имеет следующее значение:

$$A = \frac{1}{4} \frac{q\mu_{p\text{X}}}{ckT} \frac{n_0 p_0}{n_0 + p_0} \frac{(1 + b_\text{X})^2}{(b_\text{X} n_0 + p_0)} \frac{d}{l}. \qquad (11.20)$$

Здесь $\mu_{p\text{X}}$ — холловская подвижность дырок, b_X — отношение холловских подвижностей, n_0 и p_0 — равновесные объемные концентрации. Для отделения этой составляющей $\Delta\rho_H$ от изменения сопротивления, пропорционального H^2 и не зависящего от тока, было предложено [64, 65] пропускать через образец переменный ток частоты ω и измерять возникающую на образце ЭДС частоты 2ω или постоянную ЭДС. Для определения константы A ставится специальный опыт, для которого одна из поверхностей образца обрабатывается так, что S_1 намного превосходит значение S_2. Отметим, кстати, что из выражения для этой константы следует резкая зависимость величины эффекта от удельного сопротивления образца. Для образцов, далеких от собственной проводимости, эффект будет очень мал, что существенно уменьшает возможности его практического использования. В то же время для образцов, близких к собственной проводимости, эффект представляет большой интерес, поскольку он легко сочетается с методикой эффекта поля. Для этого необходимо обработать одинаково обе поверхности образца и на одну из них воздействовать поперечным электрическим полем. Тогда измерение ЭДС удвоенной частоты непосредственно дает изменение скорости поверхностной рекомбинации под влиянием поперечного электрического поля. На рис. 11.6 дана блок-схема для таких измерений. Очевидно, что поперечное электрическое поле может быть и переменным, как это и предусматривается блок-схемой, при условии, что его частота соответствует требованию квазиравновесности состояния поверхности в любой мо-

мент времени, а частоты поперечного и тянущего электрических полей не кратны друг другу. В то же время эта самая схема, но только без магнита и при замене блоков *1* и *2* источником постоянного тянущего поля может использоваться для измерений по методу эффекта поля. Совместная обработка данных обоих экспериментов позволяет получить зависимость скорости поверхностной

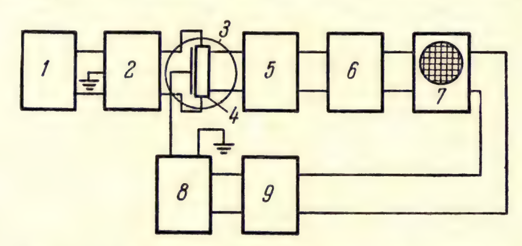


Рис. 11.6. Блок-схема для измерений магнитоконцентрационного эффекта. *1* — звуковой генератор или источник постоянного напряжения, *2* — фильтр, *3* — магнит, *4* — образец, *5* — катодный повторитель, *6* — дифференциальный усилитель, *7* — осциллограф, *8* — звуковой генератор, *9* — фазовращатель.

рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала. Для этого необходимо только независимое измерение величины скорости поверхностной рекомбинации S_2 на второй поверхности образца в условиях эксперимента.

§ 12. Исследования скорости поверхностной рекомбинации в зависимости от поверхностного электростатического потенциала

а) Вводные замечания. В первой главе упоминалось, что рекомбинационные центры, в том числе и поверхностные, могут быть полностью охарактеризованы значениями четырех феноменологических параметров: их концентрации N_t, энергетическим положением соответствующего им дискретного уровня $\varepsilon_t = E_t - E_i$, эффективным сечением захвата электрона σ_n и эффективным сечением захвата дырки σ_p. Экспериментальное определение величин этих параметров и изучение их зависимостей от различных внешних факторов должно способствовать

установлению физико-химической природы поверхностных центров рекомбинации, а также построению теории элементарных актов захвата дырки и электрона центрами рекомбинации. Уже упоминавшимся преимуществом исследования поверхностной рекомбинации по сравнению со случаем объемной рекомбинации является относительная простота получения экспериментальных данных о зависимости скорости рекомбинации от степени заполнения центров электрона, т. е. от относительного положения уровня Ферми и энергетического уровня центра.

Прежде чем перейти к описанию путей практического осуществления подобного эксперимента, рассмотрим вопрос о том, какого рода информация может быть из него получена.

Выведенное нами в § 6 теоретическое выражение для скорости поверхностной рекомбинации посредством центров одного энергетического положения имеет следующий вид:

$$S = \frac{N_t (\alpha_n \alpha_p)^{1/2} \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^{-1})}{\operatorname{ch} \frac{q(\varphi_S - \xi)}{kT} + \operatorname{ch} \left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT} \right)}. \qquad (12.1)$$

Отсюда непосредственно вытекает условие максимума скорости поверхностной рекомбинации:

$$\left. \frac{q\varphi_S}{kT} \right|_{S_{\max}} = \frac{q\xi}{kT} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n} \right) \qquad (12.2)$$

или

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_n} = \exp \left[2 \left(Y_{S_{\max}} - \ln \lambda \right) \right]. \qquad (12.3)$$

Таким образом, величина поверхностного электростатического потенциала, соответствующая максимальному значению скорости поверхностной рекомбинации $Y_{S\max}$, непосредственно определяет отношение вероятностей захвата, а значит — и эффективных сечений захвата, которые, будучи помножены на средние тепловые скорости электрона и дырки, и дают вероятности захвата ($\alpha_p = \sigma_p \bar{v}_p$ и $\alpha_n = \sigma_n \bar{v}_n$).

Далее, из (12.1) следует очевидное выражение для приведенной рекомбинационной кривой:

$$\frac{S\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)}{S_{\max}} = \frac{1+\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}{\operatorname{ch}\frac{q(\varphi_S-\xi)}{kT} + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}. \qquad (12.4)$$

Поскольку величина $q\xi/kT$ нам уже известна, единственным оставшимся параметром этого соотношения является энергетическое положение рекомбинационного уровня ε_t.

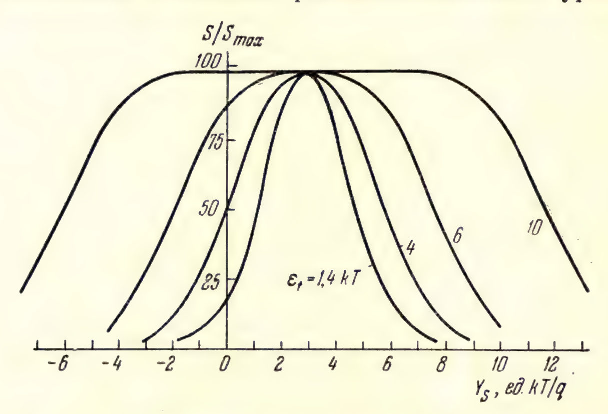


Рис. 12.1. Приведенные кривые зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала при разных значениях ε_t.

Влияние этого параметра на полуширину рекомбинационной кривой (т. е. ширину на уровне половины высоты) видно из рис.12.1, где приведена система теоретических кривых, соответствующих уравнению (12.4). Кривые различаются энергетическим положением рекомбинационного уровня ε_t, а величина $q\xi/kT$ принята равной 1,4, что соответствует отношению вероятностей захвата дырки и электрона рекомбинационным центром, близкому к 16. Наконец, объемные свойства образца характеризуются величиной $\lambda = 5$ ($\ln\lambda = 1{,}6$), что соответствует образцу германия дырочной проводимости, уровень Ферми в объеме которого лежит на 0,04 *эв* ниже середины запрещенной зоны.

Отметим три существенных обстоятельства, относящихся к показанным на рисунке приведенным теоретическим кривым.

Во-первых, самая узкая из кривых соответствует условию

$$\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right) = 1$$

и обладает, таким образом, наименьшей возможной полушириной, в случае дискретного рекомбинационного уровня при принятых объемных свойствах образца и величине отношения сечений захвата.

Во-вторых, показанные на рисунке приведенные кривые, естественно, не отражают зависимость максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации от энергетического положения рекомбинационного уровня. Если же обратиться к исходному соотношению (12.1), то легко видеть, что максимальные значения скорости поверхностной рекомбинации весьма резко (при $|(\varepsilon_t - q\xi)/kT| \gg 1$ практически экспоненциально) уменьшаются с ростом абсолютного значения этой величины. Для иллюстрации этого положения укажем, что максимальные значения скорости поверхностной рекомбинации будут постоянными при изменении энергетического положения уровня в указанных выше пределах, если концентрации центров возрастают в отношении 1 : 3, 9 : 25 : 1358.

Наконец, в-третьих, необходимо отметить различие в характере прямой и обратной задач. Если величина ε_t вполне однозначно определяет полуширину теоретической рекомбинационной кривой, то значение этой полуширины однозначно определяет лишь величину $\operatorname{ch}[(\varepsilon_t - q\xi)/kT]$. В силу двузначности гиперболического косинуса, для однозначного определения энергетического уровня необходимо привлечь дополнительные экспериментальные данные.

Таким образом, две характеристические величины рекомбинационной кривой — положение ее максимума и полуширина — позволяют определить отношение вероятностей захвата и, с отмеченной оговоркой, — энергетическое положение рекомбинационного уровня. Значение скорости поверхностной рекомбинации в максимуме дает

третье уравнение, позволяющее определить произведение концентрации поверхностных центров рекомбинации на величину $(\alpha_n \alpha_p)^{1/2}$. Наконец, в § 10 указывалось, что концентрация поверхностных центров рекомбинации, а также и величина ε_t могут быть определены в принципе независимо, из так называемой *кривой захвата*, т. е. кривой, описывающей заполнение поверхностных рекомбинационных центров при изменении поверхностного электростатического потенциала.

Отметим, что получение кривой захвата не требует постановки дополнительного эксперимента, так как соответствующие данные получаются из того же эксперимента, что и значения поверхностного потенциала, необходимые для построения экспериментальной рекомбинационной кривой.

Следовательно, комбинация эксперимента эффекта поля с каким-либо методом измерения скорости поверхностной рекомбинации, при различных мгновенных значениях поперечного электрического поля, а, соответственно, и поверхностного потенциала, дает две экспериментальные кривые $S = f(Y_S)$ и $Q_{SS} = \varphi(Y_S)$, позволяющие в принципе определить все четыре параметра поверхностных рекомбинационных центров:

$$N_t, \quad \alpha_n = \sigma_n \bar{v}_n, \quad \alpha_p = \sigma_p \bar{v}_p \text{ и } \varepsilon_t.$$

При этом необходимо, чтобы поверхностную рекомбинацию определяли центры с дискретными уровнями одного энергетического положения ε_t и чтобы вблизи рекомбинационных уровней не было уровней захвата, заполнение которых могло бы исказить характер кривой захвата при значениях поверхностного потенциала вблизи точки $q\varphi_S = \varepsilon_t$. Необходимо, разумеется, также провести измерения в достаточно широком диапазоне изменения поверхностного потенциала, обеспечивающем получение основной части рекомбинационной кривой и кривой захвата.

б) Методы измерения скорости поверхностной рекомбинации в зависимости от поверхностного потенциала. Очевидно, что далеко не все методы измерения скорости поверхностной рекомбинации, описанные в § 11, могут быть совмещены с методом эффекта поля, либо по прин-

ципиальным соображениям, либо вследствие технических трудностей.

Описанные в литературе комбинированные методы можно разбить на три основные группы.

Первая группа таких методов представляет собой комбинацию эффекта поля на импульсном или синусоидальном напряжении с измерениями эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в образце по методу затухания фотопроводимости [66—68] или по методу инъекции избыточных носителей заряда через слабо инъектирующий контакт [55, 56, 69, 49].

При использовании импульсного эффекта поля измерение эффективного времени жизни производится после достижения квазиравновесного состояния поверхности, т. е. после завершения быстрой части релаксации эффекта поля. Поскольку такое квазиравновесное состояние поверхности при надлежащей поверхностной обработке, обеспечивающей большое различие времен быстрой и медленной релаксации, релаксирует достаточно медленно, измерение эффективного времени жизни, не превышающего сотен микросекунд, не представляет принципиальных трудностей. Изменяя величину и знак прикладываемых импульсов поперечного напряжения и измеряя соответствующие им значения проводимости образца, можно построить кривую зависимости проводимости от индуцированного заряда и по описанному в § 9 методу получить квазиравновесные значения поверхностного потенциала, соответствующие каждому значению поперечного поля. Одновременно при этом получается и кривая захвата. Наконец, измерения эффективного времени жизни при различных значениях поперечного поля позволяют рассчитать величины скорости поверхностной рекомбинации, соответствующие разным значениям поверхностного потенциала.

При использовании синусоидального поперечного поля, период которого много больше характеристического времени быстрой релаксации, но много меньше характеристического времени медленной релаксации, каждое мгновенное значение проводимости является квазиравновесным. Далее имеются две возможности: либо изменять амплитуду поперечного поля, синхронизовав им-

пульсы света или инъектирующие импульсы для измерения эффективного времени жизни с максимальными мгновенными значениями поперечного поля [55], либо использовать поперечное поле одной достаточно большой амплитуды, а измерения эффективного времени жизни проводить при различных мгновенных значениях поперечного поля [66].

Следует отметить, что все три рассмотренных варианта комплексных измерений не свободны от существенных недостатков.

Первые два, т. е. использование импульсного или синусоидального поля совместно с измерениями времени жизни при максимальных мгновенных значениях поперечного поля, являются, по сути дела, измерениями по точкам, причем требующими довольно длительного времени для получения полных кривых $S = f(Y_S)$ и $Q_{SS} = \varphi(Y_S)$. В конце § 9 была подробно обсуждена возможность ошибок в интерпретации таких зависимостей в том случае, когда имеется возможность изменения концентрации и характеристик самих поверхностных состояний за время, необходимое для получения всей экспериментальной кривой.

Третий описанный вариант комплексной методики свободен от этого недостатка, так как использование поперечного поля одной амплитуды обеспечивает отсутствие изменений в системе поверхностных состояний за счет действия самого поля. Однако и в этом случае измерения требуют значительного времени, так что требование адсорбционного равновесия поверхности полупроводника с газовой средой остается в силе.

Помимо этих недостатков, разумеется, имеют место трудности и ограничения используемых методов измерения скорости поверхностной рекомбинации, о которых говорилось ранее. В методе затухания фотопроводимости наиболее существенным является ограничение по максимальным значениям скорости поверхностной рекомбинации ($S \ll 2D/d$), при которых константа затухания избыточной проводимости совпадает с величиной эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в тонкой пластине полупроводника. При толщине пластины $d \leqslant 0{,}5$ *мм* и значениях коэффициента биполярной

диффузии при комнатной температуре для германия $(45 \div 90)$ *см²/сек* и для кремния $(15 \div 35)$ *см²/сек* получаем, что максимальные значения скорости поверхностной рекомбинации, измеряемые этим методом, во всяком случае должны быть существенно меньше величин порядка 1000 *см/сек*. Это ограничение, например для кремния, является настолько существенным, что ставит под сомнение саму возможность применения этого метода, в случае недостаточно качественной обработки его поверхности.

При измерении эффективного времени жизни по методу инъекции избыточных носителей заряда через слабо инъектирующий контакт, ограничения по максимальной допустимой величине скорости поверхностной рекомбинации не являются столь жесткими и, по сути дела, совпадают с пределами применимости самого понятия скорости поверхностной рекомбинации. Однако в этом случае, как выше отмечалось, имеются чисто технические трудности создания слабо инъектирующего контакта, особенно существенные при проведении исследований в некотором диапазоне температур. Принципиальная схема двойного моста для измерений этим методом была приведена ранее на рис. 9.9. Поскольку длительность инъектирующего импульса, в ходе которого производится измерение эффективного времени жизни избыточных носителей заряда, составляет несколько сотен микросекунд, а период изменения поперечного электрического поля превышает ее в сотни раз, значение поверхностного электростатического потенциала можно считать при этом практически постоянным. Это относится как к случаю совмещения инъектирующего импульса с максимумом синусоиды поперечного поля [55], так и к случаю помещения этого импульса в любые другие точки синусоиды [66]. Само измерение эффективного времени жизни осуществляется путем спрямления релаксационной кривой избыточной проводимости за счет использования экспоненциальной развертки. Этот метод, предложенный впервые Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым, был назван ими *методом тауметра* [70].

Второй принципиально отличный метод, кратко описанный в предыдущем параграфе, совмещает эффект

поля на больших синусоидальных сигналах с измерениями скорости поверхностной рекомбинации при помощи магнитоконцентрационного эффекта.

В третьей группе сочетается метод эффекта поля на больших синусоидальных сигналах с измерениями стационарной фотопроводимости образца. Для этой цели достаточно одновременно с воздействием поперечного

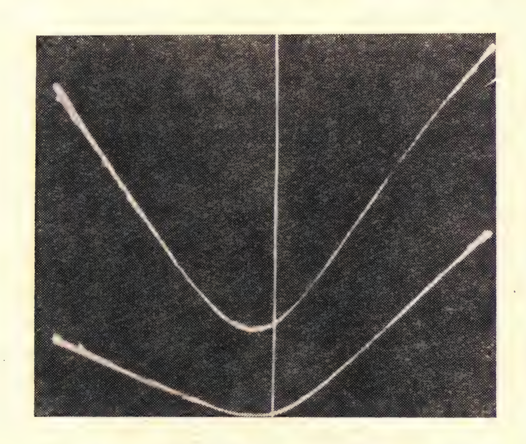


Рис. 12.2. Осциллограмма кривых эффекта поля. Верхняя кривая соответствует моментам освещения образца, нижняя — темноте.

электрического поля освещать образец сквозь полупрозрачный электрод прямоугольными импульсами света. Тогда в промежутках между импульсами света будет измеряться темновая проводимость образца, модулируемая поперечным электрическим полем, а во время действия импульсов света — проводимость образца на свету.

Если частота повторения импульса света не будет равна или кратна частоте поперечного электрического поля, то на экране осциллографа, являющегося измерительным прибором в методе эффекта поля, обе кривые изменения проводимости с поперечным электрическим полем будут наблюдаться одновременно, как это показано на осциллограмме (рис. 12.2).

На первый взгляд может показаться, что разность ординат обеих кривых представляет собой искомую

фотопроводимость. На самом деле это не совсем так, однако, как будет показано ниже, фотопроводимость обычно является основной компонентой этой разности.

Для того чтобы эта фотопроводимость имела стационарное значение, необходимо, чтобы длительность импульсов света была бы много больше эффективного времени жизни избыточных носителей заряда в образце. Поскольку период изменения поперечного поля также много больше эффективного времени жизни, это означает, что рекомбинационный процесс заведомо успевает следить за изменениями состояния поверхности, так что каждому мгновенному значению напряженности поперечного поля соответствует стационарная (точнее — квазистационарная) величина фотопроводимости.

С другой стороны, согласно общему условию применимости эффекта поля на больших синусоидальных сигналах, необходимо, чтобы заряд медленных поверхностных состояний не успевал измениться за время действия импульса света точно так же, как и за период изменения поперечного электрического поля. Отсюда следует, что длительность импульса света должна быть малой по сравнению с характеристическим временем релаксации медленных поверхностных состояний. Нарушение этого условия будет проявляться в возникновении гистерезисных петель на кривых эффекта поля, как темновых, так и при освещении, что и означает изменение поверхностного заряда с некоторым запаздыванием по отношению к изменениям мгновенных значений напряженности поперечного поля.

В § 7 было показано, что стационарная фотопроводимость тонких пластин полупроводника пропорциональна эффективному времени жизни избыточных носителей заряда в них, которое, в свою очередь, обычным соотношением

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\tau_{\text{об}}} + \frac{2S}{d} \tag{12.5}$$

связано со скоростью поверхностной рекомбинации S на их больших гранях. Отсюда следует, что экспериментально полученная зависимость стационарной фотопроводимости в образце от поверхностного потенциала на его

больших гранях легко может быть пересчитана на соответствующую зависимость для скорости поверхностной рекомбинации. Для этого необходимо только знать толщину пластины d и определить коэффициент пропорциональности в зависимости $G_ф = K\tau_{эфф}$ (см. (11.3)).

Значение этого коэффициента может быть определено экспериментально, путем независимых измерений обеих величин при каком-нибудь одном значении поверхностного потенциала, например, соответствующем отсутствию поперечного электрического поля. Эффективное время жизни может быть измерено любым из описанных выше методов, из которых, при не слишком малых его значениях, наиболее удобным является метод затухания фотопроводимости. Поддерживая далее интенсивность света, падающего на образец, постоянной, можно пользоваться полученным таким способом коэффициентом пропорциональности K до тех пор, пока можно считать неизменным коэффициент отражения света от поверхности образца. Если скорость поверхностной рекомбинации в ходе эксперимента резко возрастает после каких-либо воздействий, то интенсивность света может быть увеличена в нужное количество раз, а коэффициент пропорциональности K помножен на то же число.

Этот комбинированный метод измерений был применен впервые в работе [36], а затем развит и усовершенствован в работах автора с сотрудниками [42, 71, 54, М10, М27].

Необходимо отметить, что рассматриваемый метод свободен от целого ряда принципиальных недостатков, отмечавшихся в связи с рассмотрением других комбинированных методов. Так, в § 6 было показано, что, при равенстве скоростей поверхностной рекомбинации на обеих гранях образца, связь стационарной фотопроводимости и скорости поверхностной рекомбинации сохраняется той же самой во всем возможном диапазоне изменений скорости поверхностной рекомбинации. Таким образом, в отличие от методов, использующих затухание фотопроводимости, здесь отсутствуют ограничения по величине скорости поверхностной рекомбинации, кроме, разумеется, тех, которые связаны с применимостью самого этого понятия.

Далее, использование эффекта поля на больших сигналах позволяет в принципе исключить все возможные погрешности за счет изменений самого спектра быстрых поверхностных состояний в ходе измерений, если только времена релаксации медленных состояний, обусловливающих «эффект накопления», «эффект прилипания» и подобные эффекты, значительно больше периода поперечного синусоидального поля. Наконец, использование двустороннего эффекта поля устраняет всякую неопределенность в изменениях состояния и значениях характеристик второй большой поверхности образца.

Наряду с этими положительными качествами методики, она обладает некоторыми существенными, хотя и не принципиальными трудностями.

Прежде всего, сюда относятся весьма высокие требования к качеству подготовки образцов к измерениям, значительная часть которых связана с использованием двустороннего эффекта поля. Для обеспечения одинаковости состояния поверхности обеих больших граней образца необходима тщательная стандартизация всех видов обработок поверхности, т. е. обеспечение одинаковости условий шлифовки и полировки, травления и промывок, сушки и установки образца в держатель.

Второй операцией, требующей экспериментального мастерства и терпения, является изготовление торцевых омических контактов. Поскольку полевые электроды должны покрывать поверхности больших граней целиком и даже, во избежание краевых эффектов, выступать за их пределы, размеры торцевых контактов не должны превышать толщины образца. Последняя обычно лежит в пределах $0{,}1 \div 0{,}5$ *мм*, что делает задачу изготовления омических контактов весьма непростой. Для измерений в интервале температур вблизи комнатных обычно удается достичь удовлетворительных результатов с помощью электролитически нанесенных полосок меди или родия, к которым припаиваются залуженные медные или никелевые проволочки. Отклонения от омичности таких контактов при пониженных температурах является частой причиной ограничений температурного интервала измерений.

Вследствие необходимости освещать образец сквозь полевые электроды, последние должны быть полупрозрачными.

Весьма удобными и относительно простыми в изготовлении являются электроды из слоя окиси олова с избытком олова, которые хорошо держатся на слюде, стекле или кварце, и при достаточно малом электрическом сопротивлении поглощают только 10—15% падающего

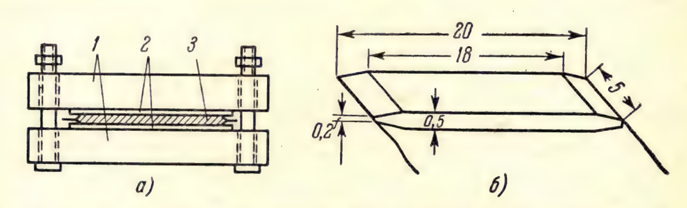


Рис. 12.3. *а*) Собранный конденсатор эффекта поля; *1* — стеклянные или кварцевые пластины держателя, *2* — изоляционные прокладки, *3* — образец. *б*) — типичные размеры и форма образца.

света. Такие электроды изготавливаются путем испарения в воздухе безводного хлористого олова при температуре около 400° С.

Общий вид измерительного конденсатора приведен на рис. 12.3. Как видно, он состоит из стягиваемых болтиками стеклянных или кварцевых пластин, на внутренние поверхности которых нанесены полупрозрачные электроды, изолирующих листочков слюды и зажатого между ними образца. При сборке измерительной системы весьма важным требованием является плоскопараллельность каждого из конденсаторов, образуемых поверхностью образца и внешним электродом, а также равенство их емкостей. При тщательной обработке поверхностей образца и стеклянных или кварцевых пластин, а также контроле постоянства толщины слюды, удается обеспечить равенство емкостей обоих конденсаторов с точностью до 2 ÷ 3%. При этом сравнение емкости каждого из полученных конденсаторов с расчетной емкостью, исходя из толщины и диэлектрической проницаемости слюды, позволяет произвести оценку толщины эффективного воздушного зазора между слюдой и образцом и, соответственно, оценить глубину рельефа на его

поверхности. Обработку поверхности образца можно считать удовлетворительной, а сборку конденсатора успешной, если эффективная толщина воздушного зазора в конденсаторе не превышает 1 $\div$ 0,5 *мкм*.

Применение прозрачных электродов позволяет ввести дополнительный контроль плоскопараллельности конденсатора по характеру интерференционной картины, обусловленной наличием этого воздушного зазора. Наблюдая за изменением формы полос интерференции в ходе сборки конденсатора, легко обнаружить дефекты в поверхностной обработке образца (макроскопические выступы, впадины, «завалы» вблизи краев), а также нарушения плоскопараллельности при сборке. Последние, при некотором навыке, относительно просто выправляются правильным чередованием поджатия болтиков в ходе сборки конденсатора.

в) Обоснование и определение границ применимости комбинированного метода эффекта поля на больших синусоидальных сигналах и квазистационарной фотопроводимости. При описании этого варианта комбинированной методики исследования поверхностных электронных процессов было отмечено, что разность ординат кривых эффекта поля на свету и в темноте не равна, вообще говоря, объемной фотопроводимости образца. Из результатов § 4 мы знаем, что в нее входят изменения поверхностной проводимости, обусловленные двумя разными эффектами: появлением избыточных носителей заряда в приповерхностной области и изменением поверхностного заряда. Таким образом, условием применимости комбинированной методики является возможность пренебречь обоими указанными изменениями поверхностной проводимости по сравнению с объемной фотопроводимостью образца.

Отметим сразу, что неизменность заряда медленных поверхностных состояний является обязательным условием применимости самого метода эффекта поля и поэтому не накладывает дополнительных требований или ограничений на комбинированную методику. С другой стороны, изменение заряда быстрых поверхностных состояний не сказывается заметно на поверхностной фото-ЭДС, как это было показано в § 9. Хотя приведенные там

данные относились к случаю германия, очевидно, что аналогичная ситуация в отношении центров захвата должна быть и в случае кремния, во всяком случае, при достаточно хорошей обработке его поверхности. Остается только возможность изменения поверхностного заряда центров рекомбинации, которую невозможно оценить заранее, не зная концентраций и сечений захвата дырок и электронов этими центрами. Экспериментальные данные работы [26] свидетельствуют о благополучии в этом смысле в случае германия при комнатных температурах. К оценке ситуации в случае кремния и обоих этих полупроводников при пониженных температурах мы вернемся в конце этого раздела.

На основании результатов §§ 4 и 5 (см. (5.8), (5.9)) нетрудно написать выражение для изменения поверхностной проводимости в результате освещения при условии постоянства поверхностного заряда:

$$\Delta G_S = \frac{1}{2} q\mu_{pS} n_i \mathscr{L}_D \left[\int\limits_{Y_S^*}^{0} \frac{(\lambda+\delta)(e^{-Y}+1)+b_S(\lambda^{-1}+\delta)(e^{Y}-1)}{F^{1/2}(Y, \lambda, \delta)} dY - \right.$$

$$\left. - \int\limits_{Y_{S0}}^{0} \frac{\lambda(e^{-Y}+1)+b_S\lambda^{-1}(e^{Y}+1)}{F^{1/2}(Y, \lambda)} dY \right]. \qquad (12.6)$$

Анализировать соотношение (12.6) в общем виде достаточно сложно, ибо входящие в него интегралы аналитически не берутся. Поэтому мы ограничимся лишь качественным рассмотрением изменений поверхностной проводимости при освещении, а затем приближенно рассчитаем случай наибольшего ожидаемого эффекта [42].

Во-первых, очевидно, что изменения поверхностной проводимости при освещении должны стремиться к нулю при больших абсолютных значениях поверхностного потенциала, когда заряд в слое пространственного заряда обусловлен практически целиком подвижными носителями заряда одного из типов (электронами или дырками), как в темноте, так и при освещении. В этих случаях в поверхностной проводимости участвует тот же самый избыток дырок или электронов вблизи поверхности,

который и создает заряд в слое пространственного заряда. Поскольку последний по принятому условию при освещении не изменяется, то не должна изменяться и поверхностная проводимость.

С другой стороны, при не слишком больших значениях поверхностного потенциала, когда вклады подвижных носителей заряда и ионизованных доноров или акцепторов в заряд слоя пространственного заряда сравнимы по величине, можно ожидать заметных изменений поверхностной проводимости при освещении. Действительно, в этом случае доля участия подвижных носителей заряда в заряде слоя пространственного заряда при освещении будет возрастать, а, соответственно, будет расти и поверхностная проводимость. Согласно уравнению (12.6), этот эффект будет иметь наибольшее значение при наличии на поверхности не слишком сильно выраженных слоев инверсии. Например, в случае инверсионного слоя электронной проводимости на образце дырочной проводимости, вклады избытка электронов и нескомпенсированных ионизованных акцепторов в приповерхностный пространственный заряд в темноте могут быть сравнимы по величине. При освещении изгиб зон уменьшится и роль акцепторов вследствие компенсации их заряда дырками существенно уменьшится.

Оба приведенных выше соображения относятся к случаю не слишком больших уровней инъекции, когда изменение поверхностного потенциала при освещении составляет сравнительно небольшую долю самой величины поверхностного потенциала в темноте. Очевидно, что именно этот случай нас и может интересовать. Действительно, изменение поверхностной проводимости при освещении не может превышать величину самой поверхностной проводимости в темноте *). Последняя же, при обычно применяемых в эксперименте толщинах образцов порядка сотен микрон, не превышает нескольких процентов от общей темновой проводимости образца. В то же время фотопроводимость, растущая линейно с уровнем инъекции, может при больших его значениях существенно пре-

*) Напомним, что мы рассматриваем случай неизменности поверхностного заряда, когда зоны могут только разгибаться при освещении.

вышать темновую проводимость образца, так что погрешность измерения фотопроводимости за счет изменения поверхностной проводимости в случае больших уровней инъекции будет весьма мала.

Таким образом, нам надлежит оценить изменения поверхностной проводимости при освещении в случае не слишком сильно выраженных слоев инверсии и небольших уровней инъекции.

Для определенности будем рассматривать образец дырочной проводимости и, в соответствии со сказанным выше, ограничимся областью положительных значений поверхностного потенциала. Уравнение (12.6) при этом после несложных преобразований может быть записано следующим образом:

$$\Delta G_S = \frac{1}{2} q\mu_{nS} n_i \mathscr{L}_D \left\{ \int\limits_{Y_S^*}^{0} \frac{\frac{\partial}{\partial Y}\widetilde{F}(Y, \lambda, \delta) - \frac{1+b_S}{b_S}(\lambda+\delta)}{\widetilde{F}^{1/2}(Y, \lambda, \delta)}\, dY - \right.$$

$$\left. - \int\limits_{Y_{S0}}^{0} \frac{\frac{\partial}{\partial Y}\widetilde{F}(Y, \lambda) - \frac{1+b_S}{b_S}\lambda}{\widetilde{F}(Y, \lambda)}\, dY \right\} = - q\mu_{nS} n_i \mathscr{L}_D \times$$

$$\times \left\{ \widetilde{F}^{1/2}(Y_S^*, \lambda, \delta) - \widetilde{F}^{1/2}(Y_{S0}, \lambda) + \frac{1+b_S}{2b_S} \Phi(Y_S^*, \lambda, \delta) \right\}, \quad (12.7)$$

где

$$\Phi(Y_S^*, \lambda, \delta) = \int\limits_{Y_S^*}^{0} \frac{\lambda+\delta}{\widetilde{F}^{1/2}(Y, \lambda, \delta)}\, dY - \int\limits_{Y_{S0}}^{0} \frac{\lambda}{\widetilde{F}^{1/2}(Y, \lambda)}\, dY, \quad (12.8)$$

и волнистая черта над функциями F означает пренебрежение экспоненциальным членом с отрицательным показателем в экспоненте. Разность двух первых членов в уравнении (12.7) тождественно равна нулю в соответствии с условием постоянства поверхностного заряда:

$$Q_{\text{пов}} = - q n_i \mathscr{L}_D F^{1/2}(Y_{S0}, \lambda) = - q n_i \mathscr{L}_D F^{1/2}(Y_S^*, \lambda, \delta) = \text{const}. \quad (12.9)$$

Функция Ф может быть разложена по малому параметру ΔY_S в ряд, первый член которого

$$\Phi\left(Y_S^*, \lambda, \delta\right) = \frac{\lambda}{\widetilde{F}^{1/2}\left(Y_{S0}, \lambda\right)} \Delta Y_S. \tag{12.10}$$

Пренебрежение высшими членами разложения соответствует, например, при $\lambda = 6$ и уровне инъекции $\delta = 0{,}1$ погрешности менее трех процентов.

Тогда отношение изменения поверхностной проводимости при освещении

$$\Delta G_S = \frac{1}{2} q\mu_{nS} \frac{1+b_S}{b_S} n_i \mathscr{L}_D \frac{\lambda}{\widetilde{F}^{1/2}\left(Y_{S0}, \lambda\right)} \Delta Y_S \tag{12.11}$$

к фотопроводимости

$$G_\text{ф} = q\mu_p (1 + b_\text{об}) \delta n_i d, \tag{12.12}$$

где d — толщина образца, $b_\text{об}$ — отношение объемных подвижностей, будет равно:

$$\frac{\Delta G_S}{G_\text{ф}} = \frac{1}{2} \frac{\mu_{pS}}{\mu_p} \frac{1+b_S}{1+b_\text{об}} \frac{\mathscr{L}_D}{d} \frac{\lambda}{\delta} \frac{\Delta Y_S}{\widetilde{F}^{1/2}\left(Y_{S0}, \lambda\right)}. \tag{12.13}$$

В связи с соотношением (12.13), которое таким образом характеризует относительную погрешность определения фотопроводимости за счет изменения поверхностной проводимости при освещении, следует отметить два существенных обстоятельства. Прежде всего, необходимо помнить, что в области не слишком больших значений уровня инъекции изменение поверхностного потенциала ΔY_S пропорционально уровню инъекции δ (см. (4.12)), а, следовательно, погрешность определения фотопроводимости в этой области значений уровня инъекции от его величины не зависит. Как отмечалось выше, в области больших значений уровня инъекции, где ΔY_S достигает насыщения, погрешность убывает обратно пропорционально значению уровня инъекции. Далее, как и следовало ожидать из самых общих соображений, погрешность по порядку величины равна отношению длины Дебая $\mathscr{L}_D$ к толщине образца d, т. е., например, для германия при комнатных температурах и толщинах об-

разца порядка сотен микрон она должна быть порядка процентов.

Для более точной оценки величины погрешности, а также выяснения области значений поверхностных потенциалов, где она максимальна, можно воспользоваться тем обстоятельством, что, согласно рис. 4.3, изменение поверхностного потенциала ΔY_S в интересующей нас области его значений приближенно пропорционально величине поверхностного потенциала в темноте. Подставляя эту зависимость в формулу (12.13), находим, что в случае германия с $\lambda = 6$ максимальная погрешность определения фотопроводимости будет соответствовать величине $Y_{S0} = 4{,}2$ и равняться 0,6%; при $\lambda = 30$ — соответствовать $Y_{S0} \approx 7{,}2$ и равняться 3,5%; при $\lambda = 150$ — соответствовать $Y_{S0} \approx 10{,}2$ и равняться 14%.

Физический смысл возрастания значения поверхностного потенциала, соответствующего максимальной погрешности определения фотопроводимости, и самой ее величины с ростом λ (для образцов дырочной проводимости) очевиден. Действительно, с ростом λ связано увеличение роли ионизованных акцепторов в заряде слоя пространственного заряда, а, как отмечалось выше, само изменение поверхностной проводимости при освещении, в случае постоянства величины пространственного заряда, обусловлено перераспределением долей участия в нем подвижных и неподвижных зарядов. В связи с этим можно отметить, что методика эффекта поля также дает тем меньшие погрешности в определении значений поверхностного потенциала, чем ближе образец к собственному. Поэтому для проведения точных измерений необходимость ограничиваться образцами со значениями λ, не слишком далекими от единицы, согласуется как с точки зрения описанного метода определения фотопроводимости, так и с точки зрения самой методики эффекта поля.

Важным следствием проведенного рассмотрения является заключение об уменьшении погрешности в определении фотопроводимости, а, соответственно, и скорости поверхностной рекомбинации, при возрастании уровня инъекции. Измерения при повышенных уровнях инъекции представляют большой интерес как для теории электронных процессов на поверхности полупроводников, так и

с практической точки зрения, а их реализация весьма затруднительна.

В связи с возможностью таких измерений рассматриваемым методом необходимо остановиться на методике определения значений поверхностных потенциалов при освещении поверхности.

При малых значениях уровня инъекции поверхностная фото-ЭДС, согласно уравнению (4.12), мала, так что для построения зависимостей скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала могут быть использованы значения последнего, полученные по кривой эффекта поля в темноте. С возрастанием уровня инъекции пренебрежение поверхностной фото-ЭДС становится недопустимым и истинные значения поверхностного потенциала должны рассчитываться с учетом изменения последнего при освещении. Для тонких образцов полупроводника ($d \ll L$) эти изменения будут, разумеется, одинаковыми на обеих, освещенной и неосвещенной, сторонах образца. Сам расчет производится при помощи общего соотношения (4.10) и не вызывает никаких принципиальных осложнений, поскольку необходимые для него значения уровня инъекции определяются при помощи формулы (12.12) по разностям ординат кривых эффекта поля на свету и в темноте.

В заключение вновь вернемся к вопросу о возможном влиянии захвата избыточных носителей заряда на поверхностные рекомбинационные центры. Из сказанного в § 9 следует, что искажающего результаты влияния этого эффекта можно ожидать при больших различиях сечений захвата дырки и электрона рекомбинационным центром. Как мы увидим далее, отношение сечений захвата дырки и электрона поверхностными центрами рекомбинации на германии невелико в области комнатных температур и не слишком быстро растет при понижении температуры. Именно этим обстоятельством объясняется отсутствие искажающих влияний упомянутого эффекта в данном случае.

В случае кремния ситуация может быть существенно отличной, так как известные данные свидетельствуют о резком различии сечений захвата рекомбинационных центров даже при комнатных температурах. Поэтому

простое распространение описанной методики на случай кремния, особенно при значительных концентрациях поверхностных рекомбинационных центров, может привести к большим погрешностям измерений. Отметим, кстати, что такие погрешности (особенно в области низких температур, где времена установления квазиравновесных заполнений этих центров могут быть велики) следует ожидать не только для комбинированной методики, но и для методики эффекта поля на больших сигналах. В эксперименте при этом будут возникать петли на кривых эффекта поля в темноте и на свету, которые не связаны со схемными эффектами и не могут быть устранены подбором положения фазовращателя, входящего в измерительную схему. Появление таких петель свидетельствует об отсутствии квазиравновесия на поверхности, т. е. о существовании на ней в заметных концентрациях поверхностных состояний, заполнение которых протекает с временами релаксации, сравнимыми с временами внешних воздействий (поперечное электрическое поле и освещение).

Как неоднократно подчеркивалось, исследование поверхностных процессов квазистационарными методами, а также и нестационарными становится в этом случае весьма затруднительным. В ряде случаев эти трудности можно преодолеть, продвинув иссследование в область более низких температур, когда взаимодействие с одной из зон практически прекращается.

§ 13. Исследования процессов захвата и поверхностной рекомбинации методами частотной зависимости и релаксации поверхностной проводимости и фотопроводимости

а) Частотная зависимость эффекта поля на синусоидальном напряжении. Подобно тому, как переход от эффекта поля на постоянном напряжении к низким частотам позволяет исключить захват на медленные поверхностные состояния, точно так же переход от низких частот к высоким должен позволить исключить ряд других относительно медленных процессов. Таким путем, прежде всего, можно отделить процесс установления

равновесия между носителями заряда в зонах проводимости и валентной от процесса захвата на быстрые поверхностные состояния.

Строго говоря, оба эти процесса всегда имеют место при приложении поперечного электрического поля, ибо соотношение между введенными и выведенными при этом носителями заряда определяется объемными свойствами образца, а изменения квазиравновесных концентраций в области пространственного заряда — условиями на его поверхности. Баланс между обоими этими изменениями осуществляется за счет генерационно-рекомбинационного механизма, подробно обсужденного нами в § 7.

Очевидно, что генерационно-рекомбинационный процесс будет играть особо важную роль в случае сильно выраженного слоя инверсии на поверхности. При этом введение (или выведение) основных носителей заряда через омический контакт к образцу должно практически нацело быть заменено на убывание (или возрастание) квазиравновесных концентраций неосновных носителей заряда, доминирующих в приповерхностном слое. Характеристическим временем генерационно-рекомбинационного процесса, как отмечалось ранее, является эффективное время жизни носителей заряда в образце. Соответственно, при проведении экспериментов по частотной зависимости эффекта поля на образцах с инверсионным слоем следует ожидать дисперсии подвижности эффекта поля в области частот $\omega \sim 2\pi/\tau_{эфф}$, где генерационно-рекомбинационный механизм перестанет успевать следить за изменением поперечного электрического поля.

Для описания ожидаемой дисперсии весьма удобно определить подвижность эффекта поля в виде вектора в комплексной плоскости, длина которого равна отношению амплитуды изменения проводимости к индуцированному заряду, а угол между ним и действительной осью равен углу фазового сдвига θ. При этом действительная часть подвижности эффекта поля

$$(\mu_{э.\,п})_{действ} = \frac{\Delta G_S}{Q_{инд}} \cos\theta. \tag{13.1}$$

Пока частота приложенного поперечного поля много меньше величины, обратной эффективному времени жизни, действительная часть подвижности эффекта поля в случае слоя инверсии находится в фазе с напряжением и в образце, например, электронной проводимости равна поверхностной подвижности дырок (взятой с обратным знаком), пониженной за счет захвата на поверхности. Затем, как это показано на рис. 13,1, она начинает уменьшаться вследствие отставания по фазе изменения проводимости от приложенного напряжения и при условии $\omega = 2\pi/\tau_{эфф}$ равна нулю.

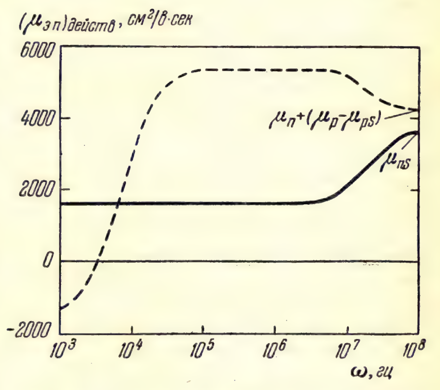


Рис. 13.1. Ожидаемая зависимость действительной части подвижности эффекта поля от частоты в образце электронной проводимости. Сплошная линия — слой обогащения на поверхности, пунктир — слой инверсии.

Далее она изменяет знак и при более высоких частотах достигает насыщения, соответствующего полному исключению генерационно-рекомбинационного механизма из игры. При исключении захвата подвижность эффекта поля в зависимости от концентрации быстрых поверхностных состояний должна лежать между величиной, близкой к сумме объемных подвижностей

$$(\mu_n + \mu_p),$$

и величиной

$$[\mu_n + (\mu_p - \mu_{pS})].$$

Первое значение соответствует случаю компенсации объемного заряда электронов, индуцированных внешним полем в образец, за счет перехода в объем дырок, ранее находившихся на поверхностных состояниях. Второе значение получается, когда такая компенсация осуществляется только за счет перехода дырок в объем из слоя пространственного заряда.

Очевидно, что в образцах со слоями обогащения на поверхности генерационно-рекомбинационный процесс не будет играть заметной роли, и, соответственно, дисперсия в частотной зависимости подвижности эффекта поля в этой области частот будет выражена весьма слабо или вообще не будет заметна.

При еще более высоких частотах должны наблюдаться области дисперсии, обусловленные отставанием по фазе процессов захвата на быстрые поверхностные состояния или теплового выброса из этих состояний в зону. По значениям частот, соответствующим этим областям, можно оценить характеристические времена захвата, а, следовательно, и вероятности захвата на поверхностные состояния. Если бы в эксперименте удалось дойти до столь высоких частот, когда процессы захвата и теплового выброса удалось бы полностью исключить, то подвижность эффекта поля была бы равна величине

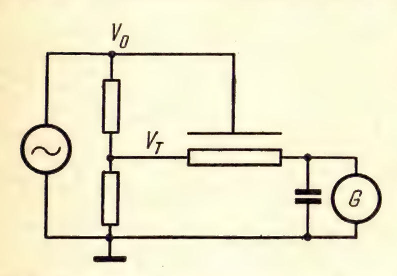


Рис. 13.2. Принципиальная схема измерений эффекта поля на высоких частотах методом двойной модуляции.

$$\mu_n + (\mu_p - \mu_{pS}),$$

в случае слоя инверсии на поверхности, и поверхностной подвижности электронов в случае слоя обогащения.

Эксперименты по высокочастотному эффекту поля были выполнены Г. Монтгомери [72] и А. Е. Юновичем [73]. В обоих случаях использовался метод двойной модуляции с выделением постоянной составляющей тока через образец. Принципиальная схема эксперимента показана на рис. 13.2. Переменное напряжение амплитуды $|V_0|$ и частоты ω приложено к полевому электроду и часть его V_T падает на образце. Поскольку оба сигнала невелики, эффект поля почти точно синусоидален и изменение проводимости образца вследствие воздействия поперечного поля будет:

$$\delta G_S = \Delta G_S \cos(\omega t - \theta). \qquad (13.2)$$

Ток, текущий через образец, выражается формулой

$$i = V_T G \cos \omega t = V_T G_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} V_T \Delta G [\cos \theta + \cos (2\omega t - \theta)] \qquad (13.3)$$

и имеет постоянную составляющую:

$$I_0 = \frac{1}{2} V_T \Delta G \cos \theta. \qquad (13.4)$$

Так как индуцированный в образец заряд $Q_{\text{инд}} = C_{\text{к}} V_0$, где $C_{\text{к}}$ — емкость конденсатора на единицу поверхности образца, то действительная часть подвижности эффекта поля будет выражаться соотношением:

$$(\mu_{\text{э. п}})_{\text{действ}} = \frac{2I_0 l}{C_{\text{к}} V_0 V_T b}. \qquad (13.5)$$

Здесь l — длина, а b — ширина образца.

Очевидно, что возможность распространения измерений в область высоких частот ограничивается условием, что частота поперечного поля должна оставаться много меньшей величины, обратной времени релаксации системы по заряду. Последнее можно приближенно оценить, считая, что наша система состоит из последовательно включенных емкости и сопротивления. Поскольку геометрическая емкость конденсатора $C_{\text{к}}$ много меньше соединенной последовательно с ней емкости пространственного заряда $C_{\text{пр. зар}}$, то при оценке времени релаксации системы должна учитываться только геометрическая емкость $C_{\text{к}}$. Учитывая характер включения образца в схему, когда оба его конца заземлены по высокой частоте, проводимость образца приближенно может быть представлена параллельным включением двух половин образца. Тогда время релаксации системы приближенно должно быть равно $C_{\text{к}}/4G_0$.

Обычно в экспериментах по методу эффекта поля на германии геометрическая емкость конденсатора имеет порядок 100—200 *мф*, а проводимость образца — несколько десятитысячных *мо*, что дает для времени релаксации величину в диапазоне $10^{-7} \div 10^{-8}$ *сек*. При этом надежные эксперименты по частотной зависимости эффекта поля можно вести до частоты порядка 1 *Мгц*. Уменьшение емкости конденсатора, при одновременном увеличении чувствительности измерительной системы, и

увеличение проводимости образца за счет сокращения его длины позволили Г. Монтгомери расширить частотный предел измерений до 50 *Мгц*, где дисперсия за счет захвата на быстрые поверхностные состояния только начинает сказываться при комнатных температурах.

б) Релаксационные процессы при эффекте поля на прямоугольных импульсах напряжения. Исследование кинетики релаксационных процессов при включении и выключении импульсов напряжения в эффекте поля дают, как это было показано в § 7, принципиальную возможность экспериментального определения широкого круга параметров поверхностных электронных процессов. Там было показано, что при определенных условиях на поверхности, в частности при наличии резко выраженного приповерхностного слоя инверсии, релаксационное время установления квазистационарного состояния будет определяться эффективным временем жизни носителей заряда в тонкой пластине полупроводника, которое таким образом может быть непосредственно определено. Наоборот, при преобладающем влиянии процессов захвата или обратных им процессов теплового выброса из поверхностных состояний, релаксационное время определяется параметрами центров захвата.

В разделе б) § 7 приведены теоретические соотношения для постоянных времени релаксации в некоторых простейших случаях, из которых следует принципиальная возможность экспериментального определения не только энергетического положения уровней захвата ε_t и их концентрации N_t, но и вероятности захвата на них электрона α_n или дырки α_p. Некоторые экспериментальные работы, использующие эту методику, будут описаны в дальнейшем. Сейчас же, поскольку настоящая глава посвящена методам исследования поверхностных электронных процессов, остановимся несколько подробнее на анализе используемых при этом допущений и сравнении достоинств и недостатков методов эффекта поля на синусоидальном и импульсном напряжениях.

Прежде всего, еще раз подчеркнем (см. § 7), что сама возможность разделения генерационно-рекомбинационного процесса и процессов захвата существует только либо при заведомом преобладании одного из них в релак-

сационном процессе установления квазиравновесного состояния или истинного термодинамического равновесия на поверхности, либо при существенном количественном различии соответствующих постоянных времени. Поскольку соотношение между постоянными времени релаксационных процессов в этих двух случаях зависит от состояния поверхности, в том числе и от подлежащих определению значений параметров поверхностных центров рекомбинации и захвата, то само по себе установление преобладающего в эксперименте процесса является непростой задачей, требующей специальных исследований. Наиболее часто на практике используется исследование температурной зависимости постоянной времени релаксационного процесса, которая уменьшается при понижении температуры в случае генерационно-рекомбинационного процесса и, наоборот, растет с понижением температуры в случае процессов захвата.

Действительно, эффективное время жизни избыточных носителей заряда, которое определяет релаксационное время рекомбинационно-генерационного процесса, должно уменьшаться при понижении температуры как вследствие хорошо известного уменьшения при этом объемного времени жизни, так и роста скорости поверхностной рекомбинации. Последний эффект с очевидностью следует из теоретического выражения для скорости поверхностной рекомбинации (6.63), где наибольшую температурную зависимость должен иметь сомножитель

$$\left(\lambda + \lambda^{-1}\right) = \frac{p_0 + n_0}{n_i}.$$

Экспоненциальное уменьшение с понижением температуры величины n_i должно приводить (и, как мы далее увидим, действительно приводит) к резкому возрастанию скорости поверхностной рекомбинации. В то же время релаксационная константа процесса захвата в простейшем и наиболее часто встречающемся в эксперименте случае выражается соотношением (7.17) или (7.24)

$$\tau_{захв} \approx \frac{1}{\alpha_n n_1} = \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right)}{\alpha_n N_c} \qquad (13.6)$$

и экспоненциально растет с понижением температуры.

Физическая причина такого различия вполне ясна. Уменьшение вероятности теплового выброса электронов из поверхностных состояний в зону проводимости (или дырок в валентную зону) при понижении температуры, приводящее к возрастанию релаксационного времени установления равновесного или квазиравновесного заполнения уровней, способствует в то же время убыстрению процесса рекомбинации.

Очевидно, что надежное определение параметров центров захвата по релаксационным характеристикам возможно только в том случае, если в процессе участвуют (или, во всяком случае, заведомо преобладают) поверхностные центры захвата только одного типа. Более того, теоретически проанализированы только случаи релаксации, обусловленной захватом (или тепловым выбросом) на дискретные энергетические уровни поверхностных центров захвата.

В то же время на поверхности полупроводников, согласно уже упоминавшимся результатам экспериментальных исследований, по-видимому, преобладают системы уровней, непрерывно распределенных по их энергетическим положениям в запрещенной зоне энергий, а дискретные уровни, проявляющиеся в ряде экспериментов, также распадаются на целый ряд групп. Имея в виду это обстоятельство, необходимо подчеркнуть, что интерпретация релаксационных характеристик, получаемых в опытах импульсного эффекта поля, требует большой осторожности. Применение формул раздела б) из § 7 или подобных им других соотношений, исходящих из предположения об однотипности участвующих в релаксационном процессе поверхностных центров захвата, можно считать обоснованным только при последующей серьезной и разносторонней проверке соответствия полученных данных исходному предположению. При этом необходимо иметь в виду, что получение экспоненциального закона изменения какой-либо величины может служить убедительным доказательством справедливости интерпретации только в том случае, если закон прослежен в достаточно широком диапазоне изменения этой величины, превышающем 1—2 порядка.

При исследованиях релаксационных процессов захвата методом импульсного эффекта поля часто делается совершенно неоправданное предположение о том, что в этом процессе должны участвовать только уровни, расположенные вблизи равновесного положения уровня Ферми на поверхности, точнее — находящиеся между равновесным уровнем и квазиуровнем Ферми на поверхности. Исходя из этого предположения, считается, что использование малых импульсов приложенного напряжения обеспечивает вовлечение в релаксационный процесс только одной группы поверхностных центров. Легко видеть, что такого рода предположения являются заведомо ошибочными, ибо они относятся только к случаю захвата в стационарных условиях, рассмотренному в § 6. Релаксационные же характеристики определяются наряду с энергетическим положением уровня и вероятностями захвата, так что системы уровней, расположенных далеко от положения уровня Ферми на поверхности, но которым соответствуют большие сечения захвата, будут вносить существенный вклад в общий релаксационный процесс, приобретающий при этом сложный характер. Еще очевидней справедливость этого замечания в случае поверхностной рекомбинации, максимальное значение скорости которой, как известно, определяется только отношением вероятностей захвата.

В заключение коротко остановимся на сравнении возможностей, достоинств и недостатков методов эффекта поля на синусоидальном и импульсном напряжениях. Прежде всего, следует отметить, что у обоих вариантов метода имеется общее ограничение возможностей исследования быстрых электронных процессов, времена которых сравнимы или меньше времени релаксации заряда в конденсаторе эффекта поля. Точно так же общим для обоих вариантов метода является требование существенных различий релаксационных времен генерационно-рекомбинационного процесса и процессов равновесного заполнения различных групп поверхностных центров захвата. При невыполнении этого требования будет невозможно разделить различные экспоненциальные процессы при изучении релаксационных характеристик, а области дисперсии подвижности эффекта поля при

исследовании частотной ее зависимости будут перекрываться друг с другом.

В аппаратурном отношении исследования частотной зависимости эффекта поля на синусоидальном напряжении в области относительно высоких частот проще осуществляются, чем соответствующие исследования релаксационных характеристик, поскольку в первом случае легче устранить паразитные схемные эффекты. Наоборот, исследование относительно медленных процессов, с временами порядка десятков миллисекунд и более, легче осуществить в случае импульсного эффекта поля. Соответственно, этот последний метод широко применяется при изучении захвата на медленные поверхностные состояния в области комнатных температур, а также и для исследования захвата на быстрые поверхностные состояния при пониженных температурах, когда релаксационные времена процесса захвата резко возрастают.

в) Релаксация избыточной проводимости при фотовозбуждении. В § 7 отмечалось, что процессы релаксации избыточной проводимости при фотовозбуждении в общем случае не имеют принципиальных отличий от случая нарушения термодинамического равновесия в методе эффекта поля. В обоих случаях релаксация определяется, вообще говоря, совместным действием двух различных процессов: рекомбинационного, приводящего к установлению равновесия между носителями заряда в зонах, и процесса захвата, обеспечивающего установление равновесия (или квазиравновесия) между носителями заряда, локализованными на поверхностных уровнях захвата, и взаимодействующей с ними одной из зон. Там же отмечалось, что наряду с этим общим возможны и частные случаи, когда наблюдаемая на опыте релаксация избыточной проводимости главным образом определяется только одним из указанных процессов.

Отметим, что даже при монополярном фотовозбуждении избыточных носителей заряда, за счет фотоионизации поверхностных центров захвата, в релаксационных процессах в общем случае биполярного полупроводника будут иметь место как процесс захвата, так и рекомбинационный процесс вполне аналогично случаю на-

рушения термодинамического равновесия в эффекте поля.

В связи со сказанным очевидно, что все ранее изложенные соображения об исследованиях релаксационных процессов методом эффекта поля на прямоугольных импульсах относятся и к случаю возбуждения прямоугольными импульсами света. Единственное обстоятельство, которое необходимо иметь в виду, это возможное существенное различие в значениях уровней инъекции, которые в случае фотовозбуждения могут быть и значительно больше, чем в эффекте поля, и гораздо более независимы от условий на поверхности образца.

В экспериментальной практике релаксация фотопроводимости при комнатных и близких к ним температурах широко применяется для измерения эффективного времени жизни. В частности, как уже упоминалось, градуировка стационарной фотопроводимости в комбинированном методе с эффектом поля на больших синусоидальных сигналах обычно осуществляется путем измерения релаксации фотопроводимости. При этом, разумеется, необходима уверенность в том, что и сама стационарная фотопроводимость и наблюдаемая релаксация фотопроводимости определяются рекомбинационным процессом, тогда как процесс захвата на поверхности не сказывается на результатах измерений.

В области пониженных температур, а также при высоких концентрациях поверхностных центров захвата с широким спектром релаксационных времен процессы захвата могут играть весьма существенную и даже определяющую роль в наблюдаемой на опыте релаксации фотопроводимости. Как всегда в подобных ситуациях, случай сравнимых амплитуд и релаксационных времен обоих процессов практически недоступен для экспериментального исследования, тогда как случай заведомого преобладания процесса заполнения (или опустошения) центров захвата одного типа может дать весьма ценную информацию о параметрах этих центров.

ГЛАВА III

НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 14. Методы исследования строения поверхности полупроводников

Как неоднократно отмечалось ранее, поверхность полупроводника, в особенности реальная поверхность, является весьма сложным объектом исследования. В связи с этим вполне понятно интенсивное развитие в последние годы целого ряда экспериментальных методов изучения физико-химического строения этой поверхности. Общая направленность настоящей книги не позволяет нам сколько-нибудь подробно останавливаться на описании этих методов, тем более, что в большинстве своем они детально изложены в специальной литературе, а их применение к исследованиям поверхности полупроводников не имеет особо принципиальных отличий.

Прежде всего, необходимо упомянуть *масс-спектрометрические методы* исследования состава и количеств адсорбированных на поверхности атомов и молекул, а также и состава покрывающей полупроводник диэлектрической защитной пленки. Путем импульсного нагрева образца или бомбардировки его поверхности потоками электронов или ионов инертных газов осуществляется десорбция этих атомов и молекул и их идентификация методами масс-спектрометрии. В зависимости от характера задач применяются самые различные масс-спектрометры, начиная от омегатронов и до времяпролетных масс-спектрометров, способных почувствовать ничтожные доли мо-

нослоя атомов и молекул, покрывающего образцы. Практически чувствительность ограничивается примерно тысячной долей монослоя из-за побочных эффектов десорбции с элементов держателя образца, его контактов, стенок вакуумного объема и т. п.

Методами масс-спектрометрии было установлено упоминавшееся в § 1 присутствие в защитных окисных пленках на поверхности полупроводников больших количеств воды, часть которой весьма прочно связана и удаляется только при относительно высокотемпературных нагревах (около 400° С для германия). Эти же методы сыграли заметную роль при разработке некоторых направлений очистки поверхности полупроводников до атомарно-чистого состояния [M11]. В частности, было установлено, что удаление кислорода с поверхности германия в основном происходит путем испарения летучей моноокиси германия.

К сожалению, до последнего времени мало внимания уделялось детальным комплексным исследованиям, в которых масс-спектрометрические методы сочетались бы с исследованиями изменений электрофизических характеристик поверхности полупроводников. Можно думать, что такие исследования, особенно в области малых заполнений поверхности полупроводников адсорбированными и химически связанными атомами и молекулами, существенно помогут пониманию физико-химического строения реальных поверхностей полупроводников.

Для изучения структуры атомарно-чистой поверхности полупроводников особое значение имело развитие и усовершенствование *метода дифракции медленных электронов*. К описанию основных результатов, полученных этим методом, мы вернемся в главе V. Там же будут изложены важнейшие из пока еще очень немногочисленных работ по изучению строения поверхности полупроводников методом электронного парамагнитного резонанса. Можно рассчитывать, что дальнейшее усовершенствование этого метода, и в первую очередь повышение его чувствительности, приведет к существенно более широкому его применению для изучения электронного строения поверхности.

Безусловный интерес представляют исследования электронного строения поверхности полупроводников

методами фотоэмиссии и эмиссии под воздействием сильного электрического поля. В обоих методах в принципе можно исследовать эмиссию электронов из поверхностных состояний, а также и влияние поверхностного электростатического потенциала на характеристики эмиссии. Теория внешнего фотоэффекта из полупроводников с учетом поверхностных состояний развита в работе [74], а ряд ее выводов получил экспериментальное подтверждение при исследовании реальной поверхности германия [75]. Ценные сведения об электронном строении поверхности оказалось возможным получить этим методом, как мы далее увидим, в случае атомарно-чистой поверхности полупроводников. Эмиссия электронов под воздействием сильного электрического поля, успешно используемая при изучении адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности некоторых металлов [76], пока еще мало применялась для изучения аналогичных процессов на полупроводниках. Можно думать, однако, что по мере усовершенствования методов создания относительно простых и химически определенных состояний реальной поверхности полупроводников, этот метод получит распространение.

Весьма интересным и перспективным для исследования поверхности полупроводников представляется метод так называемого *эффекта Оже*. Сущность метода заключается в нейтрализации электроном полупроводника медленного иона инертного газа, в ходе которой происходит эмиссия второго электрона, уносящего избыток энергии. Очевидно, что энергетическое распределение эмиттированных электронов, а также и их количество, приходящееся на один, взаимодействующий с поверхностью ион с данной кинетической энергией, должны зависеть от состояния поверхности полупроводника. Теоретическому обоснованию и практической разработке метода посвящен большой цикл работ Г. Хэгстрэма и его сотрудников [77, 78]. Некоторые результаты исследований атомарно-чистых поверхностей полупроводника этим методом будут приведены в главе V.

Необходимо отметить, что, по сути дела, все перечисленные методы исследования физико-химического и электронного строения поверхности полупроводников нахо-

дятся на стадии разработки или самых первых исследований. Единственным исключением является, пожалуй, метод дифракции медленных электронов, который имеет уже относительно длинную историю развития и с помощью которого получены, как далее будет видно, ценные данные о строении атомарно-чистой поверхности. В связи с этим мы ограничимся приведенным перечислением этих методов, имея в виду, что оно может быть полезно читателю при планировании дальнейших исследований поверхностных процессов на полупроводниках.

§ 15. Оптические методы исследования

Из числа специальных методов исследования поверхности полупроводников наибольшего развития достигли методы, связанные с изучением отражения света и поглощения его в приповерхностном слое пространственного заряда, на самой поверхности и внутри защитной диэлектрической пленки на полупроводнике. Это обстоятельство оправдывает выделение и несколько более подробное описание этого круга вопросов.

Прежде всего, кратко остановимся на методах оптической спектроскопии защитных диэлектрических пленок, некоторые результаты исследования которых уже упоминались в § 1 в связи с описанием строения окисных пленок на поверхности германия и кремния. Роль такого рода исследований особенно возросла в последнее время в связи с отмечавшимися ранее тенденциями к замене окисных защитных пленок на искусственно синтезируемые пленки неокисной природы. Химический состав и строение таких пленок имеют первостепенную важность для поверхностных электронных процессов, а их малая толщина и весьма вероятная неоднородность состава по толщине приводит к тому, что оптические методы контроля являются наиболее чувствительными.

Помимо снятия обычных инфракрасных спектров пропускания таких пленок, в последнее время все шире применяются методы эллипсометрии и многократного полного внутреннего отражения света в полупроводнике [79].

Первый метод, который далее будет анализироваться более подробно, обеспечивает существенное увеличение

чувствительности за счет многократного отражения света поверхностью полупроводника внутрь образца. Свет при каждом отражении выходит за пределы самого полупроводника на расстояние, близкое к половине длины волны. При этом происходит многократное его поглощение на границе раздела полупроводник — пленка и внутри защитной пленки на полупроводнике имеющимися там химическими образованиями.

Эллипсометрия относится к числу давно разработанных, но до последнего времени мало применявшихся оптических методов исследования [80]. Сущность метода заключается в том, что линейно поляризованный свет, отраженный от прозрачной для него пленки вещества, приобретает эллиптическую поляризацию, характеристики которой зависят от толщины пленки и от ее оптических констант. Теория метода довольно громоздка, но представляет уникальную возможность достаточно точного измерения этих важнейших параметров защитных диэлектрических пленок.

Исследование отражения света от самой поверхности полупроводника предоставляет (по результатам работ [81—86]) весьма широкие возможности для изучения поверхностных электронных процессов. Суть явления заключается в следующем. Хорошо известно явление сдвига края полосы поглощения света в сильном электрическом поле, так называемый *эффект Франца — Келдыша* [87, 88]. Этот эффект с успехом был использован для изучения строения энергетических зон полупроводника, причем главным образом путем исследования границы раздела полупроводника с электролитом. Существование сильного электрического поля в приповерхностной области пространственного заряда не может не сказаться на проявлениях этого эффекта при соответствующей постановке эксперимента. В цитированных выше работах было показано, что электрическое поле области пространственного заряда весьма сильно влияет на положение и величину характерных пиков отражения света от поверхности полупроводника.

Один из вариантов экспериментальной методики сводится к следующему [83]. Образец полупроводника, смонтированный в конденсаторе эффекта поля, описан-

ном в § 12, освещается через полупрозрачный электрод монохроматическим светом в области одного из пиков отражения, обусловленного структурой зон данного полупроводника. Приложение к конденсатору переменного поперечного электрического поля достаточно большой амплитуды обеспечивает модуляцию отраженного пучка света. Этот свет воспринимается фотоумножителем, а полученный сигнал усиливается усилителем с фазочувствительным детектором, опорным напряжением для которого служит сигнал генератора поперечного электрического поля. Амплитуда детектированного сигнала пропорциональна глубине модуляции отражения, а знак свидетельствует о совпадении или противоположности фаз сигнала отражения и модулирующего поля. Последнее обстоятельство позволяет судить о том, возрастает или уменьшается изменение отражения ΔR с возрастанием напряженности поля данного знака.

Наложение на конденсатор эффекта поля постоянного потенциала смещения одновременно с переменным электрическим полем позволяет смещать область модуляции поверхностного электростатического потенциала. Опыт показывает, что при этом смещается положение характерных пиков отражения по шкале энергий фотона, а также изменяется и величина этих пиков.

Хотя количественная теория таких эффектов отсутствует, качественно этот результат легко объясним. Если равновесное значение поверхностного электростатического потенциала соответствует, например, слою обогащения, то изменение отражения будет велико при одной из полуволн поперечного электрического поля, так как она соответствует возрастанию напряженности поля в области пространственного заряда. При перемещении рабочей точки в область инверсии, сигнал модулированного отражения также будет велик, но должен быть другого знака, так как возрастанию напряженности поля будет соответствовать другая полуволна поперечного поля. Наконец, в области вблизи плоских зон на поверхности сигнал должен быть мал, а в самой этой точке равен нулю, если считать, что изменение отражения линейно зависит от напряженности поля в области пространственного заряда.

На рис. 15.1 приведены экспериментальные данные об изменении величины и знака относительного коэффициента отражения $\Delta R/R$ в области одного из характерных пиков отражения от поверхности кремния дырочной проводимости ($\rho = 100$ *ом · см*) в зависимости от постоянного потенциала смещения при трех различных температурах [83]. Точки пересечения оси абсцисс должны соответствовать условию плоских зон на поверхности, так

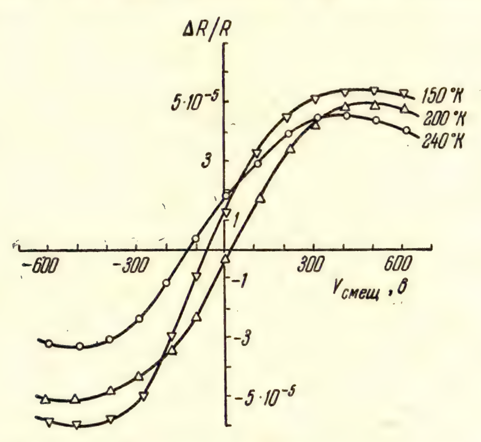


Рис. 15.1. Изменения коэффициента отражения от поверхности кремния в зависимости от постоянного потенциала смещения.

что величина и знак потенциалов смещения в этих точках определяют значение и знак поверхностного электростатического потенциала в равновесных условиях.

Таким образом, описанный метод является чисто оптическим методом определения поверхностного электростатического потенциала. Подобно фотоэлектрическому методу поверхностной фото-ЭДС, он имеет существенные преимущества перед методом поверхностной проводимости, поскольку в обоих случаях характеристической точкой, по отношению к которой производится определение, является условие плоских зон на поверхности, а не условие минимума поверхностной проводимости. Известно, что в случае проводников с более широкой запрещенной зоной, чем у германия, при высоких уровнях легирова-

ния и при измерениях в области пониженных температур во многих случаях гораздо легче осуществить практически условие плоских зон на поверхности, чем добраться до минимума проводимости. Это обстоятельство, кстати, само по себе свидетельствует о том, что поверхностные уровни распределены в основном более или менее симметрично по отношению к точке, которую мы для краткости назвали серединой запрещенной зоны на поверхности *).

Хотя оптический метод имеет то же принципиальное ограничение, что и фотоэлектрический, а именно — требование постоянства поверхностного заряда во время измерений (а он может изменяться вследствие захвата носителей заряда на поверхности), у оптического метода имеются некоторые преимущества по сравнению с фотоэлектрическим. Прежде всего, это малый эффективный уровень инъекции, обусловленный модуляцией поверхностного электростатического потенциала, тогда как в методе фото-ЭДС он в принципе должен быть достаточно большим. Соответственно, следует ожидать и гораздо меньшего влияния захвата вообще, а захвата неосновных для данного полупроводника носителей заряда — в особенности. Сама процедура измерений в оптическом методе занимает гораздо меньше времени, а для получения результата требуется только дополнительное измерение емкости конденсатора для расчета величины индуцированного заряда, необходимого для выпрямления зон вблизи поверхности. Наконец, по-видимому, значительно выше должна быть точность определения поверхностного электростатического потенциала, так как при принятых предположениях она определяется лишь точностью измерений индуцированного в образец заряда, которая может быть весьма велика.

Следует отметить, однако, что вопрос о справедливости исходного предположения о соответствии точки перемены знака изменения коэффициента отражения условию плоских зон требует более детального теоретического и экспериментального обоснования. Дело в том, что амплитуда переменного поперечного электрического поля,

*) См. примечание к стр. 23.

при которой получены кривые рис. 15.1, была равна 400 *в*, т. е. намного превосходила значения постоянного смещения в точках спрямления зон. При этом даже незначительная нелинейность модуляции коэффициента отражения, обусловленная целым рядом факторов как принципиально физического, так и схемного происхождения, может иметь существенное значение. К первым относится, например, сложный характер взаимодействия отражаемого света, экспоненциально затухающего по глубине, с приповерхностной областью сильного поля в полупроводнике. Последняя, как отмечалось в § 3, различна по своему строению в случае слоев обогащения и истощения. Более детального анализа требует и вопрос о характере самого исследуемого сигнала, получаемого после детектирования фазовым детектором. В этом сигнале необходимо учесть нелинейность связи мгновенной разности потенциалов и поля в приповерхностной области, а также и нелинейность изменения коэффициента отражения в зависимости от напряженности электрического поля.

Исторически первыми работами, использующими оптические методы для исследования поверхностных электронных процессов, были работы Н. Харрика [89], в которых впервые были реализованы идеи и многократного полного внутреннего отражения света, и модуляции пучка света поперечным электрическим полем, воздействующим на поверхность полупроводника. Целью работ являлось изучение поглощения света в приповерхностной области пространственного заряда и на самой поверхности полупроводника. Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 15.2. Многократность отражений (около 50) и использование усилителя с фазочувствительным детектором позволили надежно фиксировать весьма малый сигнал модулированного поглощения света.

Основной трудностью метода является то обстоятельство, что этот сигнал содержит две компоненты различной природы. Первая из них обусловлена поглощением свободными носителями заряда в приповерхностной области пространственного заряда. Поскольку концентрации этих носителей заряда модулируются поперечным электрическим полем, то модулированным оказывается

и обусловленное ими поглощение. Вторая компонента представляет собой поглощение света при оптически индуцированных переходах носителей заряда из валентной зоны на поверхностные состояния и из поверхностных состояний в зону проводимости. Эта компонента поглощения будет, разумеется, тоже модулирована, поскольку

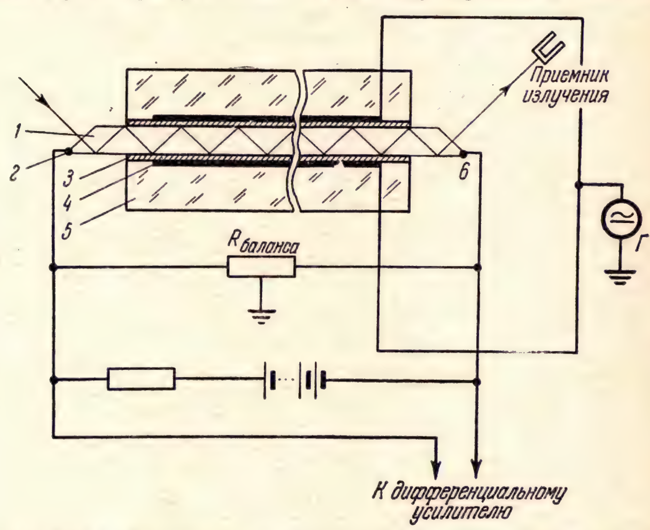


Рис. 15.2. Схема эксперимента по исследованию модулированного поперечным электрическим полем полного внутреннего отражения света в образце полупроводника. *1* — образец полупроводника, *2, 6* — электрические контакты к образцу, *3* — диэлектрическая прослойка, *4* — внешний электрод эффекта поля, *5* — стеклянная пластинка, *Г* — звуковой генератор и источник постоянного смещения.

квазиравновесное заполнение поверхностных состояний модулируется поперечным электрическим полем. Трудности в разделении этих двух эффектов, из которых первый по оценкам должен быть значительно сильнее, привели к тому, что автор метода пришел к ошибочным, даже в качественном отношении, заключениям о характере энергетического спектра поверхностных состояний.

В дальнейшем поглощение света при оптических переходах с участием поверхностных состояний исследовалось в двух циклах работ. В работах группы итальянских исследователей [90, 91] отмеченная трудность обходилась тем, что авторы отказались от метода полного

внутреннего отражения и использовали свет, падающий на внешнюю поверхность полупроводника; его поглощение модулировалось поперечным электрическим полем.

В работах автора и М. П. Синюкова [92] использовался метод полного внутреннего отражения, а выделение компоненты сигнала, обусловленной поглощением с участием поверхностных состояний, достигалось путем изменения концентраций самих этих состояний. В обоих случаях известную трудность представляло подавление паразитного эффекта, связанного с модуляцией интенсивности пучка света за счет механических колебаний диэлектрической прослойки в конденсаторе эффекта поля. Эти колебания, обусловленные пондеромоторными силами в конденсаторе, имеют частоту поперечного электрического поля и могут привести к существенным экспериментальным ошибкам.

На рис. 15.3, *а* показаны спектры полного внутреннего отражения, измеренные при разных частотах модуляции поперечным электрическим полем и приведенные к постоянному количеству квантов падающего света. Вид этих спектров и характер их зависимости от частоты свидетельствуют о том, что заведомо преобладающим процессом является поглощение света свободными носителями заряда, преимущественно дырками, поглощение которыми значительно превосходит поглощение свободными электронами.

Частотная зависимость при этом обусловлена влиянием захвата части индуцированных в образец носителей заряда на относительно медленные поверхностные состояния. Чем выше была частота модуляции поперечным электрическим полем, тем меньшая часть дырок захватывалась на поверхностные состояния, а, соответственно, возрастал сигнал, обусловленный поглощением дырками, оставшимися в области пространственного заряда.

Этот сигнал оказывается отрицательным, что означает несовпадение фаз оптического поглощения и поперечного электрического поля. При увеличении амплитуды поперечного поля сигнал, обусловленный поглощением света, возрастал по всему спектру, причем величина его

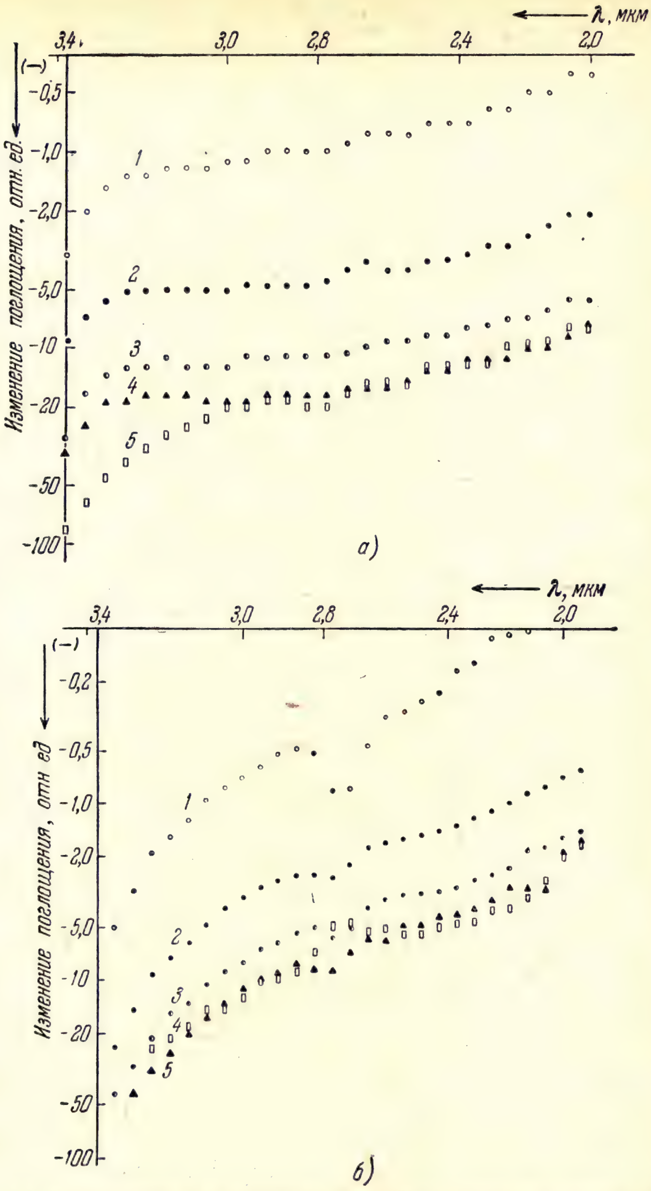


Рис. 15.3. Приведенные к постоянному количеству падающих квантов света спектры полного внутреннего отражения. $T = 300$ °К. Частоты модуляции поперечного поля: *1* — 30 *гц*, *2* — 300 *гц*, *3* — 700 *гц*, *4* — 1300 *гц*, *5* — 2000 *гц*; *а*) без предварительного прогрева образца; *б*) после прогрева образца в вакууме при 500° К.

определялась максимальным отрицательным мгновенным значением поверхностного потенциала, т. е. максимальной мгновенной концентрацией дырок вблизи поверхности образца. При постоянстве амплитуды поперечного электрического поля сигнал поглощения резко зависел от равновесной величины поверхностного потенциала. При смещении его в сторону все более ярко выраженной электронной проводимости на поверхности, сигнал поглощения сначала уменьшался, а затем становился положительным, что и ожидалось при преобладании поглощения свободными электронами.

Таким образом, этими экспериментами было установлено, что наблюдаемый сигнал является разностью сигналов, обусловленных, в основном, поглощением дырками и электронами, причем, при равных их максимальных концентрациях на поверхности, первый сигнал примерно на порядок превышает второй. Для подтверждения этого заключения был поставлен специальный модельный эксперимент, в котором модуляция концентраций носителей заряда осуществлялась не поперечным полем, а освещением поверхности образца модулированным светом. Сигналы, обусловленные в этом случае поглощением по всей толщине образца, были отрицательными, а сам вид спектра и даже величины сигналов были близки к приведенным на рис. 15.3 при тех же амплитудах изменения общего количества поглощающих дырок.

Выделение компоненты поглощения, обусловленной участием поверхностных состояний, было осуществлено путем увеличения концентраций этих состояний. В главе VI будут подробно описаны эксперименты по увеличению концентраций поверхностных состояний на германии путем прогрева образцов в вакууме. Такие прогревы при температурах 200—250° С приводят к возрастанию концентраций поверхностных состояний примерно на порядок. На рис. 15.3, *б* приведены спектры полного внутреннего отражения, полученные при тех же амплитудах и частотах поперечного электрического поля, что и спектры рис. 15.3, *а*, но после прогрева образца в вакууме.

Обращает на себя внимание увеличение общего наклона кривых, соответствующее уменьшению сигнала в коротковолновой части спектра, а также появление от-

четливой особенности в области поглощения молекулами воды ($2,5 \div 2,8$ *мкм*). К обсуждению этой особенности мы вернемся несколько позже, а пока ограничимся обсуждением изменения общего характера спектра. Некоторое представление о характере этого изменения можно получить из сопоставления рис. 15.3, *а* и *б*, хотя диапазоны изменения поверхностного потенциала в обоих случаях были не совсем одинаковы вследствие возрастания

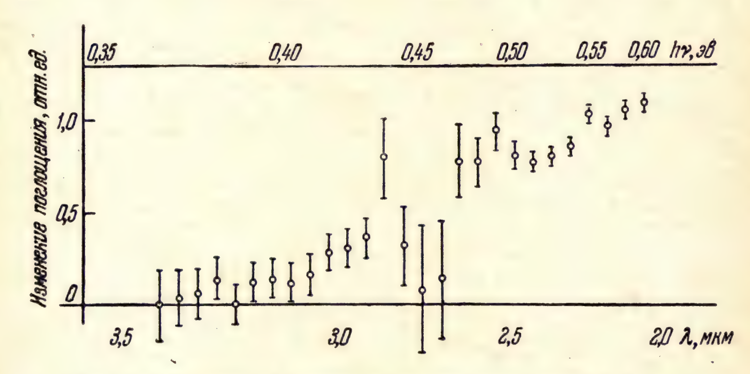


Рис. 15.4. Разностный спектр, соответствующий рис. 15.3, *а* и *б*.

роли захвата на поверхностные состояния после прогрева образца.

Применение методики эффекта поля позволило контролировать величины этих диапазонов и подобрать условия их приблизительной одинаковости до и после прогрева. На рис. 15.4 приведена разность спектров поглощения, снятых после и до прогрева образца при частоте модуляции полем, равной 32 *гц*, и практически одинаковом диапазоне модуляции поверхностного потенциала φ_s от -4 до $+6$ kT/q. Этот разностный спектр имеет положительный знак сигналов, что свидетельствует о поглощении, обусловленном переходами электронов с поверхностных состояний в зону проводимости.

Спектральная зависимость величины поглощения в принципе может дать информацию о характере распределения поверхностных состояний по энергиям. Действительно, принимать участие в поглощении могут только те

поверхностные состояния, заполнение которых изменяется поперечным электрическим полем. В то же время фактически поглощение света будет происходить только тогда, когда величина кванта света достаточна для перехода электрона с данного поверхностного уровня в зону проводимости. Уменьшение сигнала поглощения с возрастанием длины волны, полученное в спектре рис. 15.4, и отражает это обстоятельство.

К сожалению, искажение области спада сигнала поглощения, вносимое поглощением молекулами воды, а также довольно значительная общая погрешность измерений делают нецелесообразным детальный количественный анализ спектра поглощения. Можно только отметить, что приведенные данные, а также результаты экспериментов по смещению диапазона, в котором производится модуляция заполнения поверхностных уровней, свидетельствуют в пользу непрерывного спектра поверхностных состояний, с ростом их концентраций по мере приближения к дну зоны проводимости. К тому же заключению пришли и авторы упоминавшихся работ [90, 91].

Интересные результаты были получены при проведении аналогичных измерений при пониженных температурах. Хорошо известно по результатам исследования объемного поглощения света, что при понижении температуры происходит уменьшение поглощения свободными дырками [93]. Это обстоятельство позволило получить в явном виде положительный сигнал поглощения, обусловленный участием поверхностных состояний, уже при температуре 230° К. На рис. 15.5 показаны соответствующие спектры, снятые при нескольких частотах на образце до и после прогрева его в вакууме. Одновременные измерения по методу эффекта поля показали, что максимальная мгновенная концентрация электронов после прогрева образца в вакууме была, как и следовало ожидать, несколько меньше, чем до прогрева. Это означает, что положительный сигнал поглощения в коротковолновой части спектра не может быть отнесен за счет поглощения свободными электронами, а является результатом поглощения с участием поверхностных состояний.

Сопоставление полученной величины сигнала с сигналом в длинноволновой части спектра, где он обусловлен

поглощением свободными дырками, позволяет оценить эффективное сечение поглощения кванта света поверхностным состоянием. Концентрация поверхностных

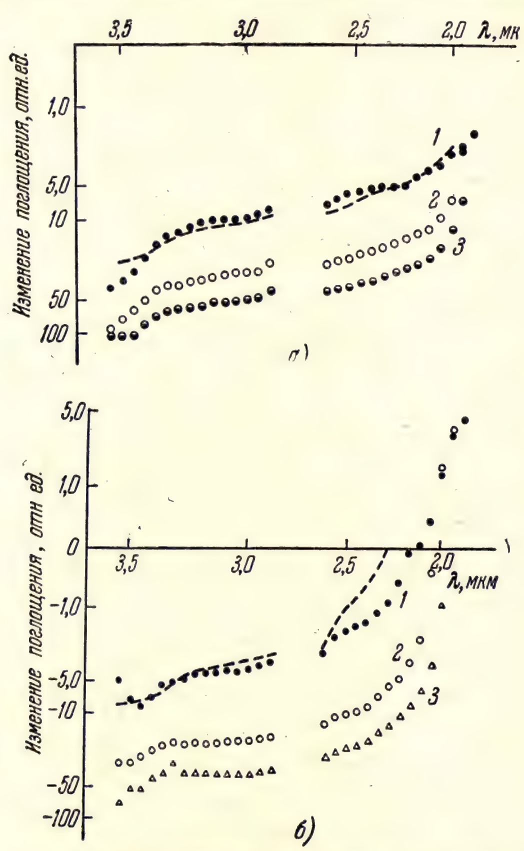


Рис. 15.5. Приведенные спектры полного внутреннего отражения. $T = 230°$ К. Частоты модуляции поперечного поля: *1* — 30 *гц*, *2* — 300 *гц*, *3* — 700 *гц*. Пунктиром показан спектр, записанный при $T = 300°$ К; *а)* без предварительного прогрева; *б)* после прогрева образца в вакууме при 500° К.

состояний, по данным эффекта поля, составляет величину порядка 10^{11} $см^{-2}$, а максимальная величина избытка дырок — около $2 \cdot 10^{10}$ $см^{-2}$. Эффективное сечение

захвата кванта света свободной дыркой в этой области спектра близко по данным работы [93] к 10^{-16} *см*². Если учесть, что положительный сигнал поглощения может быть несколько ослаблен поглощением свободными дырками, то эффективное сечение поглощения кванта света поверхностными состояниями должно быть не менее, чем $2 \cdot 10^{-17}$ *см*².

Разность спектров рис. 15.5, *а* и *б* в коротковолновой их части будет, как это непосредственно видно, значительно больше по величине, чем соответствующая разность при комнатной температуре, изображенная на

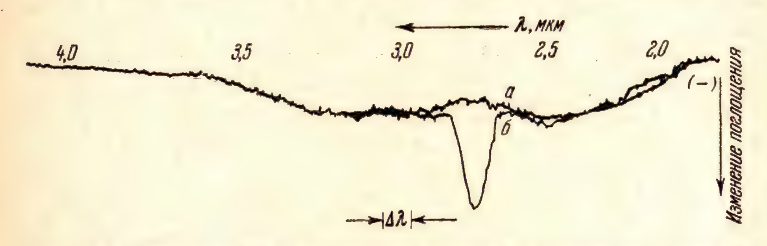


Рис. 15.6. Спектры полного внутреннего отражения, снятые до (кривая *а*) и после (кривая *б*) приложения и выключения постоянной разности потенциалов (−200 *в*) к конденсатору эффекта поля.

рис. 15.4. Этот результат является дополнительным аргументом в пользу предположения о непрерывном характере спектра поверхностных состояний. Дело заключается в том, что диапазон модуляции поверхностного потенциала при 230° K оказался расположенным ближе ко дну зоны проводимости, где концентрации поверхностных состояний, в соответствии с предположением о характере распределения, значительно выше.

Ранее отмечалось, что в результате прогрева образцов в вакууме на спектрах поглощения обычно появляется резко выраженная особенность в области поглощения света молекулами воды (рис. 15.3, *б*). Более детальное исследование этого вопроса показало, что образование этой особенности в виде ярко выраженного пика связано с воздействием постоянного электрического поля, часто применявшегося в эксперименте для изменения начального значения поверхностного потенциала. Более того, выяснилось, что такой пик, образовавшийся в результате

воздействия отрицательного постоянного потенциала на электроде, не исчезает после выключения постоянного поля. На рис. 15.6 показаны два спектра, непосредственно записанные самописцем и не приведенные к постоянному потоку падающих квантов света, отличающиеся только тем, что спектр *а* записан до приложения постоянной разности потенциалов (—200 *в*), а спектр *б* — после ее выключения. Из приведенной на рисунке спектральной ширины щели $\Delta\lambda$ следует, что возможная структура пика не могла быть разрешена. Приложение постоянного поля другой полярности не изменяет вида этого пика даже в том случае, если изменяется знак спектра в целом (рис. 15.7). В то же время пик исчезает при адсорбции воды на поверхности германия.

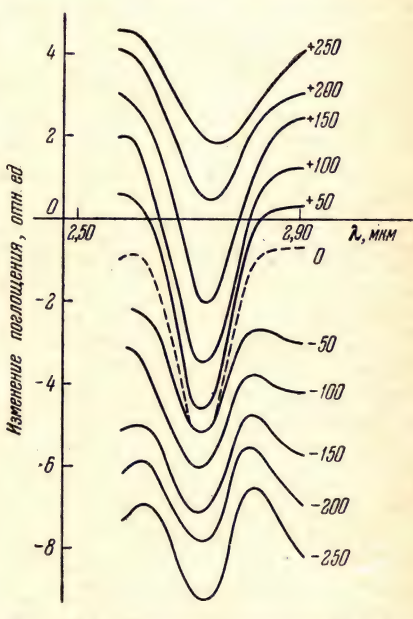


Рис. 15.7. Изменения характера спектра в области пика при приложении к конденсатору эффекта поля постоянной разности потенциалов различной величины и знака.

Пик поглощения, очень близкий к описанному (при 2,8 *мкм*), наблюдался и в работе [91]. Весьма близкими являются и описанные в этой работе особенности его поведения, за исключением роли постоянного поля, которая специально не подчеркивалась. Авторы этой работы предполагают, что пик поглощения связан с дискретным поверхностным уровнем, расположенным на 0,05 *эв* выше середины запрещенной зоны на поверхности. Как будет видно из дальнейшего, существование дискретного уровня близкого положения следует из данных по поверхностной рекомбинации, причем некоторые особенности поведения этого

уровня весьма похожи на отмеченные для рассматриваемого пика.

Имеются, однако, некоторые обстоятельства, которые заставляют считать более вероятным предположение о связи пика с непосредственным поглощением света адсорбированными молекулами воды. При этом приходится принять, что такое поглощение возможно только при определенных условиях закрепления и окружения этих молекул. В частности, поглощение отсутствует при большом количестве физически адсорбированчой воды на поверхности германия. Оно возникает, когда на поверхности остается весьма небольшое количество молекул, прочно связанных на каких-то дефектах, причем ориентированных вполне определенным образом — атомом кислорода к поверхности. Тогда роль постоянного поля определенного направления в формировании пика поглощения заключается в переориентации хемосорбированных молекул. Энергия связи таких прочно связанных молекул воды с поверхностью германия оценивается по результатам адсорбционных измерений в 18 *ккал/моль* [94]. Даже если считать, что работа переориентации составляет заметную долю этой энергии, такая переориентация в поле напряженностью около $5 \cdot 10^5$ *в/см* не представляется невероятной.

В заключение необходимо отметить, что приведенные результаты являются только первыми попытками исследования поверхностных электронных процессов оптическими методами. Имеются все основания считать, что эти методы будут с успехом развиваться.

ГЛАВА IV

ПОВЕРХНОСТНОЕ РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

§ 16. Диффузное и зеркальное рассеяние носителей заряда поверхностью полупроводника и поверхностная подвижность

Вопрос о рассеянии носителей заряда при их столкновении с поверхностью полупроводника уже затрагивался нами в § 5 в связи с рассмотрением поверхностной проводимости. Там же были приведены теоретические кривые поверхностной проводимости, построенные с учетом поправок на полностью диффузное рассеяние носителей заряда поверхностью полупроводника. Остановимся подробнее на физическом смысле этого термина.

Носители заряда, при их столкновениях с поверхностью, могут вступать в самые различные процессы взаимодействия с нею. Для построения микроскопической теории этих процессов необходимо четкое представление о структуре самой поверхности, которое далеко еще не завершено. В то же время имеется возможность охарактеризовать всю совокупность происходящих процессов взаимодействия для двух крайних случаев слабого и сильного влияния на подвижность носителей зарядов при их дрейфе параллельно поверхности. В первом случае так называемого *зеркального рассеяния* предполагается, что это взаимодействие сводится только к изменению знака нормальной к поверхности компоненты скорости носителя заряда. Тангенциальная компонента при этом не изменяется, а соответственно, не должна изменяться и подвижность носителей заряда. Во втором случае *полностью диффузного рассеяния* тангенциальная

компонента скорости изменяется, а сама скорость приобретает любое направление в пределах полусферы, опирающейся на поверхность полупроводника. Очевидно, что полностью диффузное рассеяние описывает максимально возможное влияние поверхности на подвижность взаимодействующих с ней носителей заряда, если, разумеется, не иметь в виду эффектов захвата на поверхности.

Оценка влияния диффузного рассеяния носителей заряда на их подвижность вблизи поверхности может быть сделана относительно просто. Заменим для такой оценки действительный ход потенциала в слое обогащения на поверхности прямоугольной потенциальной ямой. Возьмем высоту этой ямы равной поверхностному электростатическому потенциалу Y_S, а ширину определим толщиной плоского конденсатора, емкость которого равна емкости пространственного заряда:

$$C_{\text{пр. зар}} = \frac{q}{kT}\,\frac{Q_{\text{пр. зар}}}{Y_S} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2\pi x_0}. \tag{16.1}$$

Ширина потенциальной ямы тогда будет определяться формулой:

$$x_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 Y_S kT}{4\pi q^2 n_i \mathscr{L}_D F(Y_S, \lambda)} = \frac{\mathscr{L}_D Y_S}{2F(Y_S, \lambda)}. \tag{16.2}$$

Предполагая, что вероятности рассеяния вследствие столкновения с поверхностью и за счет механизма, определяющего рассеяние в объеме полупроводника, независимы, получаем среднюю величину обратного времени между столкновениями:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_{\mathscr{V}}}. \tag{16.3}$$

Здесь $\tau_{\mathscr{V}}$ связано с длиной свободного пробега l_0 и нормальной к поверхности компонентной тепловой скорости обычным соотношением:

$$l_0 = \tau_{\mathscr{V}} v_x. \tag{16.4}$$

Если мы будем считать, что рассеяние стенкой потенциальной ямы является зеркальным, то среднее

время до столкновения с поверхностью

$$\tau_S = \frac{2x_0}{v'_x}. \tag{16.5}$$

Здесь v'_x — средняя величина компоненты скорости при движении носителя заряда по нормали к поверхности.

Необходимо учесть, что эта компонента скорости зависит от поля в области пространственного заряда. Примем, что среднее поле, действующее на носитель заряда, определяется половиной величины поверхностного электростатического потенциала. Тогда компонента скорости

$$v'_x = \sqrt{\frac{kT}{2m^*}}\sqrt{1+Y_S}, \tag{16.6}$$

где m^* — эффективная масса носителя заряда, а первый сомножитель представляет собой соответствующую компоненту тепловой скорости v_x. Среднее время до столкновения с поверхностью тогда будет:

$$\tau_S = \frac{\mathscr{L}_D}{\sqrt{\frac{kT}{2m^*}}}\frac{Y_S}{F(Y_S, \lambda)\sqrt{1+Y_S}}, \tag{16.7}$$

а среднее время между столкновениями, ведущими к потере энергии, накопленной носителем заряда в электрическом поле при его движении вдоль поверхности:

$$\tau = \tau_{\mathscr{V}} \frac{1}{1+\frac{l_0}{\mathscr{L}_D}F(Y_S, \lambda)\frac{\sqrt{1+Y_S}}{Y_S}}. \tag{16.8}$$

Определим поверхностную подвижность носителей заряда, т. е. их подвижность при движении в потенциальной яме вдоль поверхности, обычным соотношением:

$$\mu_S = \frac{q\tau}{m^*}. \tag{16.9}$$

Тогда, выразив длину свободного пробега в (16.8) через объемную подвижность носителей заряда $\mu_{\mathscr{V}}$, получаем:

$$\mu_S = \frac{\mu_{\mathscr{V}}}{1+\mu_{\mathscr{V}}\sqrt{\frac{\pi m^* n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}}\frac{\sqrt{1+Y_S}}{Y_S}F(Y_S, \lambda)}. \tag{16.10}$$

Наконец, если мы предположим, что не все соударения с поверхностью сопровождаются диффузным рассеянием, а только их k-я часть, то, очевидно, что среднее время до столкновения с поверхностью, приводящего к потере накопленной в поле энергии, возрастет:

$$\tau_S = \frac{x_0}{Kv'_x}, \tag{16.11}$$

а, соответственно, возрастет и поверхностная подвижность:

$$\mu_S = \frac{\mu_{\mathscr{V}}}{1 + K\mu_{\mathscr{V}} \sqrt{\frac{\pi m^* n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}} \frac{\sqrt{1+Y_S}}{Y_S} F(Y_S, \lambda)}. \tag{16.12}$$

Нет необходимости еще раз подчеркивать, что приведенный расчет имеет сугубо оценочный характер, в силу целого ряда весьма произвольных допущений, использованных при его проведении.

Помимо очевидной неадекватности действительности в аппроксимации поверхностного потенциального барьера, наибольшие возражения может вызвать предположение о самой возможности учета роли поверхностного рассеяния путем введения релаксационного времени τ_S для этого процесса.

Как уже упоминалось в § 5, первая попытка более строгого рассмотрения задачи была предпринята Дж. Шриффером [27]. Ход ее решения сводился к следующему. В предположении сферичности поверхностей постоянной энергии, а, следовательно, постоянной скалярной эффективной массы носителей заряда, интегрировалось кинетическое уравнение Больцмана и находилась неравновесная добавка к функции распределения носителей заряда по скоростям и координатам. Роль поверхностного рассеяния учитывалась граничным условием, накладываемым на эту неравновесную добавку к функции распределения, в виде, сформулированном ранее для металлических пленок К. Фуксом [95]. Определение величины неравновесной добавки к функции распределения позволяло рассчитать величину тока, текущего вдоль образца и обусловленного приповерхностным

избытком носителей заряда. Наконец, отношение этого тока к величине избытка носителей заряда и напряженности измерительного или тянущего электрического поля дает эффективную поверхностную подвижность носителей заряда, входящих в приповерхностный избыток.

При проведении этого расчета, на математической стороне которого мы не будем останавливаться, было сделано два других упрощающих предположения. Во-первых, предполагалось, что релаксационное время, т. е. среднее время между столкновениями, является константой, не зависящей от энергии. Во-вторых, рассматривались только те носители заряда, для которых поверхностная область пространственного заряда являлась потенциальной ямой, т. е. основные носители заряда в слоях обогащения и неосновные в слоях инверсии.

В ряде последующих работ [28, 96—100] были внесены некоторые усовершенствования в расчет, при сохранении остальных основных упрощающих предположений теории Шриффера. В работе [28] были уточнены граничные условия Фукса путем распространения их и на область поверхностных потенциалов, в которой носители заряда отталкиваются от поверхности, а не только притягиваются, как это было у Шриффера. Результаты этого уточненного расчета (который, помимо оригинальной работы, подробно изложен и проанализирован в монографии [M13]) не слишком сильно отличаются от расчета Шриффера. В области больших абсолютных значений поверхностного электростатического потенциала, где эффективная поверхностная подвижность сильно отличается от объемной, оба метода расчета дают совпадающие значения. Различие между ними появляется только при малых абсолютных значениях поверхностного электростатического потенциала, где по расчету Шриффера уменьшения поверхностной подвижности вообще не должно быть, а по уточненному оно имеется, хотя и невелико.

Результаты расчета Шриффера были получены в виде весьма сложных, неинтегрируемых аналитически функций, которые после численного интегрирования были представлены в виде зависимостей от двух безразмерных параметров, зависящих от поверхностного потенциала и объемных свойств полупроводника. Результаты

расчетов, проведенных в [28], были выражены в виде функций от трех более физически прозрачных параметров: положений уровня Ферми в объеме и на поверхности полупроводника и отношения длины свободного пробега к длине экранирования.

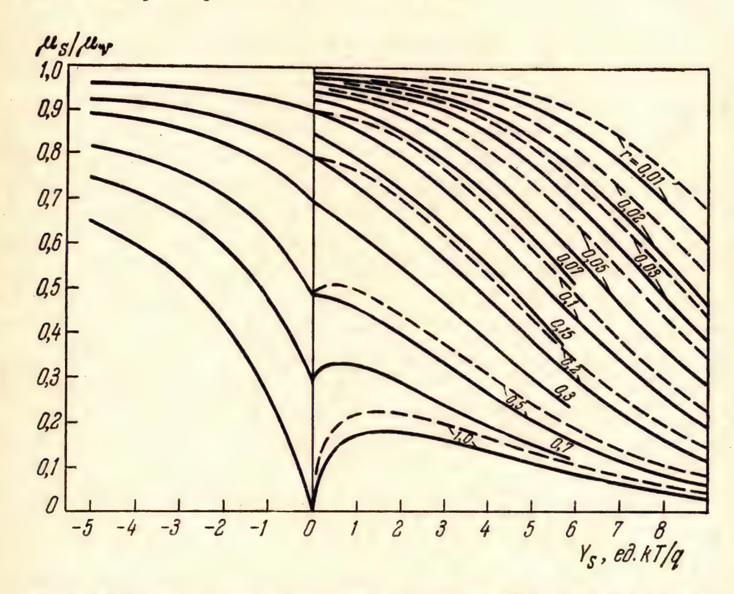


Рис. 16.1. Теоретическая зависимость отношения эффективной поверхностной и объемной подвижностей основных носителей заряда от Y_S при различных значениях параметра r. Сплошные линии соответствуют значениям $|\ln\lambda| \geqslant 2$, а пунктирные — собственной проводимости полупроводника.

В работах [99, 100] последний параметр, резко зависящий от температуры, заменен на более удобный — отношение длины свободного пробега к эффективной длине экранирования (уравнение (3.13)):

$$r = \frac{l_0}{\mathcal{L}_D} = \mu_{\mathscr{V}} \left[\frac{2m^* (n_0 + p_0)}{\varepsilon\varepsilon_0}\right]^{1/2}. \qquad (16.13)$$

Два первых параметра выступают в комбинациях, различных при расчете поверхностной подвижности основных и неосновных носителей заряда. В случае основ-

ных носителей заряда, т. е. рассеяния в слоях обогащения и обеднения, комбинация этих параметров просто соответствует поверхностному электростатическому потенциалу Y_S. На рис. 16.1 приведены результаты расчета отношения поверхностной подвижности к объемной в зависимости от поверхностного электростатического потенциала. Приведенные на рис. 16.1 знаки Y_S соответствуют случаю электронов в качестве основных носителей заряда в образце. В случае дырок, являющихся основными носителями заряда, знаки по оси абсцисс должны быть заменены на обратные.

Удивительной особенностью приведенных графиков является аномалия хода кривых вблизи нуля поверхностного электростатического потенциала, особенно сильно выраженная у низкоомных образцов. Причины появления этой аномалии вызвали дискуссию в печати [101, 102], а относительно достоверности ее существования до сих пор нет единого мнения.

На рис. 16.2 приведена зависимость μ_S/μ_V от величины $(Y_S - 2\ln\lambda)$, т. е. от поверхностного электростатического потенциала, уменьшенного на удвоенное энергетическое расстояние от уровня Ферми до середины запрещенной зоны в объеме. Напомним, что такой уменьшенной величине поверхностного электростатического потенциала соответствует минимум поверхностной проводимости, так что значениям, отложенным по абсциссе графика, отвечают условия преобладания неосновных носителей заряда в проводимости инверсионного слоя. Знаки величин уменьшенного поверхностного электростатического потенциала соответствуют дыркам в качестве неосновных носителей заряда и должны быть заменены на обратные в случае рассеяния электронов в слое инверсии на образце дырочной проводимости.

Интересно отметить, что результаты подсчетов значений эффективной поверхностной подвижности при помощи приближенного равенства (16.12) оказываются в случае полностью диффузного рассеяния весьма близкими к рассчитанным при помощи более строгих теорий.

В заключение этого параграфа коротко остановимся на вопросе о трех принципиальных допущениях рассмотренных теорий поверхностного рассеяния.

Предположение о сферичности поверхностей постоянной энергии или, что то же самое, о параболичности структуры зон соответствует, как отмечалось выше, предположению о постоянных скалярных эффективных мас-

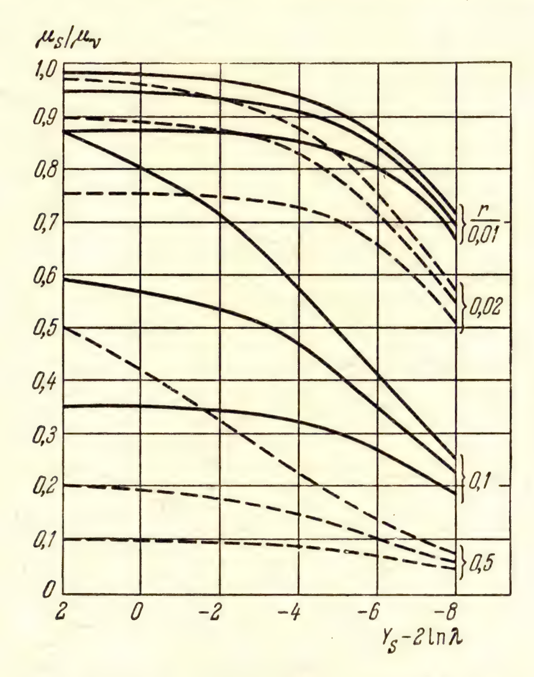


Рис. 16.2. То же для неосновных носителей заряда. В каждой группе кривых верхняя соответствует $|\ln\lambda| = 2$, следующая $|\ln\lambda| = 10$ и нижняя $|\ln\lambda| = 50$.

сах носителей заряда. Несферичность изоэнергетических поверхностей приводит, как показано в работах [103, 104], к уменьшению подвижности даже в случае зеркального рассеяния носителей заряда на поверхности. Хотя физически это очевидно, так как из-за анизотропии эффективной массы постоянство компоненты импульса не будет больше означать постоянства компоненты скорости, математическая сторона проблемы очень сложна.

Приближенные оценки для эллиптических изоэнергетических поверхностей, характерных для германия и кремния, приводят, по данным работы [104], к появлению поправочного множителя к отношению μ_S/μ_V. В случае линейного хода потенциала в приповерхностной области величина этого множителя для германия равна 0,75 для кристаллографической плоскости [001] и 1,85 для плоскости [111]. Однако анализ корректности приближений использованных в цитируемой работе, привел авторов работы [105] к сомнению в применимости этих результатов.

Вопрос о возможном влиянии зависимости релаксационного времени от энергии носителей заряда на эффективную поверхностную подвижность не исследовался сколько-нибудь подробно. По-видимому, это влияние должно быть невелико, хотя может существенно проявляться в гальваномагнитных явлениях [106].

Наконец, экспериментальные данные, как мы увидим далее, свидетельствуют о неполностью диффузном характере рассеяния на поверхности в ряде случаев. В то же время, согласно результатам теоретического анализа [107, 108], это обстоятельство не может быть строго учтено путем введения коэффициента диффузности рассеяния в граничное условие Фукса, который, таким образом, должен рассматриваться в качестве чисто феноменологического параметра. Решение этих проблем, видимо, следует искать на пути разработки микроскопических теорий поверхностного рассеяния. Пока в этом направлении известна только одна работа [109], о рассеянии поверхностными ионизованными центрами, к которой мы обратимся несколько позже.

§ 17. Роль поверхностных электронных процессов в гальваномагнитных явлениях

Отмечавшиеся выше трудности построения строгой теории поверхностного рассеяния играют еще более важную роль в теории гальваномагнитных явлений, ввиду резкой их чувствительности к механизму рассеяния и деталям строения энергетических зон. Поэтому попытки решения кинетического уравнения Больцмана

в присутствии магнитного поля неизбежно сопровождаются принципиально важными упрощающими допущениями [110, 111], возможное влияние которых на окончательный результат само по себе недостаточно ясно.

Ввиду этого мы ограничимся кратким рассмотрением только одного подхода к проблеме, особенно важного с экспериментальной точки зрения, поскольку он использует введенное ранее представление об эффективной поверхностной подвижности [112].

Суть этого подхода заключается в том, что гальваномагнитные эффекты в образце конечных размеров рассматриваются так же, как и в бесконечном образце, а существование приповерхностной области пространственного заряда учитывается введением слоя полупроводника с измененными средними значениями параметров. Концентрации носителей заряда при этом принимаются равными их избыткам, деленным на толщину этого слоя, а подвижность — равной эффективной поверхностной подвижности. Сама толщина слоя с измененными значениями параметров оказывается определенной при этом подходе не очень четко и обычно принимается, как и в предыдущем параграфе, равной эффективной длине экранирования.

Рассмотрим образец толщиной $2d$, к которому в направлении x приложено слабое магнитное поле. Благодаря наличию области пространственного заряда, концентрации носителей заряда и их подвижности зависят от координаты x. При этом компоненты плотности тока в направлениях y и z будут являться функциями координаты x:

$$\left.\begin{aligned} j_y(x) &= qn\langle\mu(x)\rangle E_y - qn\langle\mu^2(x)\rangle B_x E_z, \\ j_z(x) &= qn\langle\mu(x)\rangle E_z + qn\langle\mu^2(x)\rangle B_x E_y. \end{aligned}\right\} \qquad (17.1)$$

При этом среднее и среднее квадратичное от подвижности означают усредненные в пространстве скоростей величины, которые являются функциями расстояния от поверхности образца x. Интегрируя эти компоненты плотности тока по координате x в области пространственного заряда, можно получить выражения для полной

проводимости образца и коэффициента Холла:

$$G = \frac{q}{2d} \int_0^{2d} n \langle \mu(x) \rangle \, dx, \tag{17.2}$$

$$R = -\frac{2d}{q} \frac{\int_0^{2d} n \langle \mu^2(x) \rangle \, dx}{\left[\int_0^{2d} n \langle \mu(x) \rangle \, dx \right]^2}. \tag{17.3}$$

Введем понятие средней (n-ной степени) подвижности в слое пространственного заряда и средней корреляционной подвижности соотношениями:

$$\langle \mu_S^n \rangle \equiv \langle \mu_{\mathscr{V}}^n \rangle + \frac{1}{l_S} \int_0^d \left(\langle \mu^n(x) \rangle - \langle \mu_{\mathscr{V}}^n \rangle \right) dx, \tag{17.4}$$

$$\Gamma_n \langle \mu_c^n \rangle \equiv \int_0^d \left[(n - n_0) - \frac{\Gamma_n}{l_S} \right] \left(\langle \mu^n(x) \rangle - \langle \mu_{\mathscr{V}}^n \rangle \right) dx, \tag{17.5}$$

где l_S — эффективная толщина слоя пространственного заряда, Γ_n — избыток электронов в слое, определенный выражением (5.2), а индекс $\mathscr{V}$ относится, как обычно, к объему. Тогда выражения для изменений проводимости и коэффициента Холла, обусловленных присутствием приповерхностных областей пространственного заряда, будут иметь следующий вид:

$$\frac{d}{q} (G - G_{\mathscr{V}}) = \Gamma_n \left(\langle \mu_S \rangle - \langle \mu_c \rangle \right) - n_0 l_S \left(\langle \mu_{\mathscr{V}} \rangle - \langle \mu_S \rangle \right), \tag{17.6}$$

$$-\frac{d}{q} (RG^2 - R_{\mathscr{V}} G_{\mathscr{V}}^2) = \Gamma_n \left(\langle \mu_S^2 \rangle - \langle \mu_c^2 \rangle \right) - n_0 l_S \left(\langle \mu_{\mathscr{V}}^2 \rangle - \langle \mu_S^2 \rangle \right), \tag{17.7}$$

где объемные значения проводимости и коэффициента Холла определяются обычными соотношениями:

$$G_{\mathscr{V}} = q n_0 \langle \mu_{\mathscr{V}} \rangle, \tag{17.8}$$

$$-R G_{\mathscr{V}}^2 = q n_0 \langle \mu_{\mathscr{V}}^2 \rangle. \tag{17.9}$$

Дальнейшее упрощение соотношений (17.6) и (17.7) заключается, прежде всего, в пренебрежении вторыми слагаемыми в их правых частях. Действительно, избыток носителей заряда данного сорта в сколько-нибудь сильно выраженных слоях обогащения и инверсии намного превышает объемную их концентрацию, помноженную на эффективную толщину слоя пространственного заряда. С другой стороны, в рамках использованных представлений можно пренебречь корреляционной подвижностью, так как, при замене слоя пространственного заряда однородным слоем полупроводника, выражение в квадратных скобках под интегралом (17.5) равно нулю.

При этих пренебрежениях средняя подвижность в приповерхностном слое $\langle \mu_S \rangle$ совпадает, согласно (17.6), с эффективной поверхностной подвижностью μ_S, а средняя квадратичная подвижность в приповерхностном слое может быть приближенно заменена квадратом эффективной поверхностной подвижности:

$$\frac{d}{q}\left(G - G_{\mathscr{V}}\right) \approx \Gamma_n \mu_S, \tag{17.10}$$

$$-\frac{d}{q}\left(RG^2 - R_{\mathscr{V}} G_{\mathscr{V}}^2\right) \approx \Gamma_n \mu_S^2. \tag{17.11}$$

В том случае, когда в области пространственного заряда имеются избытки носителей заряда разного типа, правая часть выражается алгебраической суммой аналогичных членов.

Хотя при выводе уравнения (17.11) было сделано несколько произвольных допущений, более строгий анализ показывает, что само это соотношение по степени приближенности не отличается существенно от приближенности понятия эффективной поверхностной подвижности.

Аналогичным образом может быть рассмотрено влияние поверхности на эффект изменения сопротивления в магнитном поле [M12, M13].

Второй вопрос, на котором мы кратко остановимся, заключается во влиянии поверхностной рекомбинации на измерения эффекта Холла. Природа этого влияния вполне очевидна, так как наложение магнитного поля приводит к перераспределению носителей заряда в образце и, следовательно, к локальным нарушениям термодинами-

ческого равновесия. Эффект при пренебрежении влиянием приповерхностного слоя пространственного заряда был рассмотрен в работе [113], где было показано, что при конечности скорости поверхностной рекомбинации в выражении для коэффициента Холла появляется поправочный член:

$$R = R_1 + \xi R_2, \tag{17.12}$$

где

$$R_1 = \frac{1}{q}\left(\frac{\mu_{px}}{\mu_p}\right)\frac{p_0 - b_{об} b_x n_0}{(b_{об} n_0 + p_0)^2}, \tag{17.13}$$

$$R_2 = \frac{1}{q}\left(\frac{\mu_{px}}{\mu_p}\right)\frac{(b_{об} - 1)(b_x + 1)}{(b_{об} n_0 + p_0)^2\left(n_0^{-1} + p_0^{-1}\right)} \tag{17.14}$$

и, в случае большого объемного времени жизни и малой скорости поверхностной рекомбинации:

$$\xi \approx \left[1 + \frac{Sb}{D}\right]^{-1}. \tag{17.15}$$

В приведенных выше соотношениях $b_{об}$ — отношение объемных подвижностей электронов и дырок, а b_x — отношение их холловских подвижностей, D — коэффициент биполярной диффузии, $2b$ — ширина образца полупроводника (расстояние между холловскими контактами).

Расчеты и эксперименты [114, 115] показывают, что поправочный член практически существен только в случае собственной проводимости образцов и весьма малых значений скорости поверхностной рекомбинации.

§ 18. Результаты экспериментальных исследований эффективной поверхностной подвижности носителей заряда

Некоторое представление о величине эффективной подвижности носителей заряда можно получить из результатов экспериментов по методу эффекта поля. Индуцированный при приложении поперечного электрического поля заряд частью находится в свободном состоянии в области пространственного заряда, а частью захватывается поверхностными состояниями. Если концентрация последних невелика то эффект недостаточного уменьшения подвижности индуцированных носителей заряда по

сравнению с ожидаемым при полностью диффузном рассеянии на поверхности может быть замечен. К такому выводу о наличии частичной зеркальности рассеяния пришли авторы работ, в которых методом эффекта поля исследовалась протравленная поверхность германия при

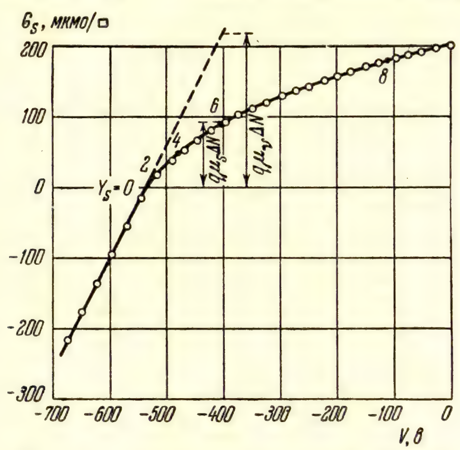


Рис. 18.1. Изменение проводимости образца, пересчитанной на квадрат его поверхности, в первый момент после приложения больших отрицательных (выводящих основные носители заряда — электроны) поперечных импульсов напряжения. Начало отсчета по оси ординат совмещено с определенной независимым измерением проводимостью плоских зон ($Y_S = 0$). Температура измерений 80° К.

300° К и оксидированная поверхность кремния при 400° К [116], а также оксидированная поверхность германия при 300° К [117].

Роль поверхностных состояний может быть существенно снижена при другой постановке эксперимента, когда поперечное поле выводит основные носители заряда из образца, а пониженная температура измерений препятствует быстрому тепловому выбросу их из поверхностных состояний в зону. Этим методом был выполнен ряд измерений на образцах германия в работах [118, 119, М12]. Практическую реализацию метода легко понять по данным такого эксперимента [118], приведенным на рис. 18.1. Исследовалось изменение проводимости об-

разца германия электронной проводимости, имевшего в равновесных условиях резко выраженный слой обогащения, при воздействии на его поверхность импульсами напряжения, выводящими электроны из образца. Измерения проводились при 80° K, что обеспечивало возможность фиксировать изменение проводимости до того, как начнется заметный выброс электронов из поверхностных состояний.

Уменьшение проводимости в области больших амплитуд поперечного электрического поля имеет линейный участок, наклон которого совпадает с наклоном, рассчитанным по величинам емкости конденсатора эффекта поля и объемной подвижности электронов. Это обстоятельство позволяет авторам утверждать, что поверхностные состояния с малыми временами освобождения электронов не проявляются в их эксперименте. Независимое определение минимума проводимости позволило определить точку плоских зон на кривой изменения проводимости, которая практически совпала с концом линейного участка этой кривой. Хотя значения проводимости, полученные описанным методом, не являются равновесными, для участка кривой между этой точкой и равновесной проводимостью, соответствующей крайней правой точке кривой, это не имеет значения, так как вклады дырочной компоненты проводимости в случае слоев обогащения ничтожно малы при 80° K.

Ход зависимости в этой области существенно отклоняется от линейного, что и интерпретируется авторами рассматриваемых работ как проявление уменьшения подвижности электронов за счет поверхностного рассеяния. Отношение ординат, отсчитанных от точки плоских зон до некоторой точки на эскпериментальной кривой и соответствующей ей точки на продолжении линейного участка зависимости, дает непосредственно величину отношения эффективной поверхностной и объемной подвижностей электронов при данном значении поверхностного электростатического потенциала. Наконец, значение последнего может быть рассчитано, исходя из известной плотности электронов, выведенных полем из слоя обогащения ΔN, и определенной эффективной поверхностной подвижности. Рассчитанные таким способом значения

поверхностного электростатического потенциала показаны цифрами на кривой на рис. 18.1.

Измерения такого типа были выполнены на образцах электронной и дырочной проводимости при нескольких температурах и различных видах травления поверхности (см. рис. 18.2). Там же приведены теоретические кривые

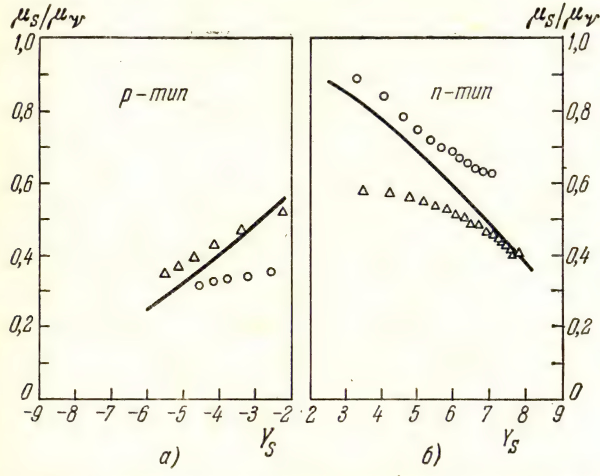


Рис. 18.2. Зависимость отношения эффективной поверхностной к объемной подвижности от Y_S. $T = 185°$ К. *а*) Для образцов *p*-типа $(N_A - N_D) = 1 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-3}$; *б*) для образцов *n*-типа $(N_D - N_A) = 3{,}2 \cdot 10^{13}$ *см*$^{-3}$.

при предположении полностью диффузного рассеяния. При расчете дырочной подвижности был учтен вклад легких дырок, предполагавшийся таким же, как и для объемной подвижности.

Заметное влияние вида травления свидетельствует о том, что полностью избежать участия поверхностных состояний не удалось, так что экспериментальные данные следует рассматривать в качестве нижнего предельного значения действительной величины эффективной поверхностной подвижности носителей заряда. Если это так, то приведенные на рис. 18.2, а также и ряд других полученных в рассматриваемых работах данных свидетельствуют о частичной зеркальности рассеяния.

Необходимо отметить, однако, что точное определение проводимости, соответствующей потенциалу плоских зон, является трудной задачей в области пониженных температур как в экспериментальном отношении, так и в смысле обоснованности предположений, которые приходится принимать при проведении необходимых расчетов. Так, по-видимому, авторы должны были исходить из объемных значений подвижности электронов и дырок при расчете поверхностной проводимости, соответствующей минимуму полной проводимости образца. Если по данным рис. 18.1 это справедливо по отношению к электронам при 80° К, то относительно дырок сказать что-либо трудно. При других обработках и температурах линейный участок изменения проводимости основных носителей заряда может не доходить до точки плоских зон, так что и величина подвижности основных носителей заряда на этом участке будет неопределенной.

Более непосредственным методом получения данных об эффективной поверхностной подвижности носителей заряда является совмещение измерений поверхностной проводимости с исследованиями гальваномагнитных эффектов. Первое такое исследование, опирающееся на изложенную в предыдущем параграфе приближенную теорию, было проведено И. Н. Зимелем и Р. Л. Петритцем [120] на тонких (30—40 *мкм)* образцах p-германия 48 *ом·см.* Поверхностный потенциал задавался составом газовой среды в цикле Бардина — Брэттена. Результаты измерений коэффициента Холла в зависимости от изменения проводимости по отношению к ее минимальному значению приведены на рис. 18.3. Сплошной линией показана теоретическая зависимость в предположении полностью диффузного рассеяния, а пунктирной — для случая зеркального рассеяния. Данные свидетельствуют о близости рассеяния к диффузному, во всяком случае для дырок. Близкие результаты были получены в работе [121]. В работах [120] и [122] также проводились измерения магнетосопротивления; результаты удовлетворительно согласовались с представлениями о полностью диффузном характере рассеяния при комнатных температурах, при которых проводились описанные выше измерения.

Значительное количество работ посвящено исследованию рассеяния на специально окисленных образцах кремния. В работе [123] было найдено, что поверхностная подвижность носителей заряда на таких образцах при комнатной температуре соответствует примерно 20% зеркальности рассеяния. В то же время в работе [124] для таким же образом полученных образцов несколько меньшего удельного сопротивления были получены значения

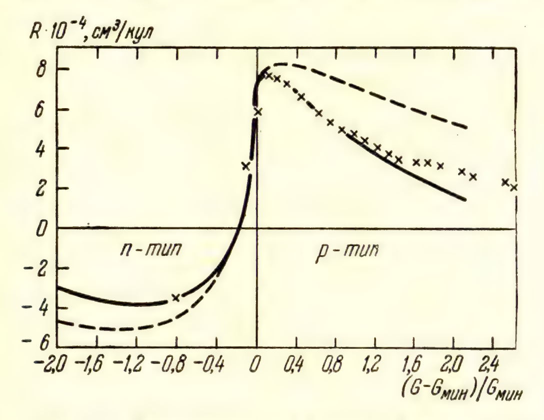


Рис. 18.3. Зависимость коэффициента Холла от относительного изменения поверхностей проводимости по отношению к ее минимуму. $T = 298°$ К.

поверхностных подвижностей электронов и дырок, равные примерно половине их объемных значений, почти вне зависимости от напряженности поперечного электрического поля. Значительное снижение поверхностной подвижности по сравнению с объемной найдено также в работах [125, 126].

Неполнота, а в некоторыой мере и противоречивость результатов исследований была в значительной мере обусловлена невозможностью распространить их на сколько-нибудь значительный температурный диапазон. Достижения последнего времени в получении особо чистых образцов германия, минимум проводимости в которых мог быть достигнут и при пониженных температурах, позволили преодолеть эти трудности. В работе [128] исследовались образцы германия толщиной около

100 *мкм*, концентрация остаточных акцепторных примесей в которых была меньше чем 10^{12} *см*$^{-3}$ (см. [127]).

Эти образцы были характерны еще в том отношении, что их большие грани резко отличались по степени их гладкости. Одна грань представляла собой зеркально гладкую поверхность естественного роста кристалла, совпадающую с кристаллографической плоскостью [111]. Никаких признаков рельефа на ней нельзя было заметить методами оптической и электронной микроскопии, хотя метод реплик последней имел чувствительность порядка десятка ангстрем. Вторая большая грань образцов подвергалась обычной обработке шлифовкой и травлением в перекиси водорода и имела рельеф порядка 0,2 ÷ ÷ 0,3 *мкм*.

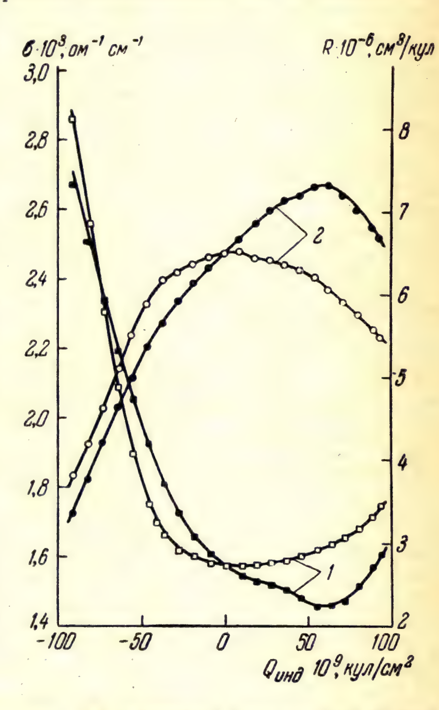


Рис. 18.4. Изменения проводимости образца (кривые *1*) и коэффициента Холла (кривые *2*) в зависимости от индуцированного в образец заряда. Температура измерений 150° К.

Измерения проводимости и эффекта Холла при воздействии постоянным поперечным электрическим полем проводились в вакууме, лучшем чем 10^{-7} *тор*, что при температуре 273° К и ниже обеспечивало практически полное устранение медленных релаксационных процессов. Поле воздействовало только на одну грань образца, тогда как электрод у другой грани заземлялся, а измерения проводились только после достижения квазистационарного состояния при каждом значении постоянного поперечного поля.

На рис. 18.4 показаны изменения проводимости образца и коэффициента Холла в зависимости от индуцированного в образец заряда, полученные при температуре 150° К. Светлые точки соответствуют воздействию поперечного поля на естественную поверхность роста, а темные — на обработанную поверхность. Подобные наборы кривых были получены для разных температур в диапазоне от 273 до 100° К. Последующая их обработка проводилась в соответствии с изложенной в § 17 теорией Р. Петритца [112]. Значения объемной проводимости и коэффициента Холла, соответствующие условию плоских зон на поверхности, определялись по теоретически рассчитанным значениям поверхностной проводимости в точках минимума полной проводимости образца.

При этом подвижности носителей заряда принимались равными объемным, что для значений поверхностных потенциалов, соответствующих минимумам проводимости, оказалось оправданным при всех температурах. Остальные упрощающие предположения были аналогичны ранее упоминавшимся, а именно: корреляционные подвижности не учитывались; вклад легких дырок в эффективную поверхностную подвижность дырок принимался таким же, как в их объемную подвижность; вклад основных носителей (дырок) при расчете эффективной подвижности электронов в инверсионном слое вычислялся в предположении о равенстве толщины слоя пространственного заряда эффективной длине экранирования.

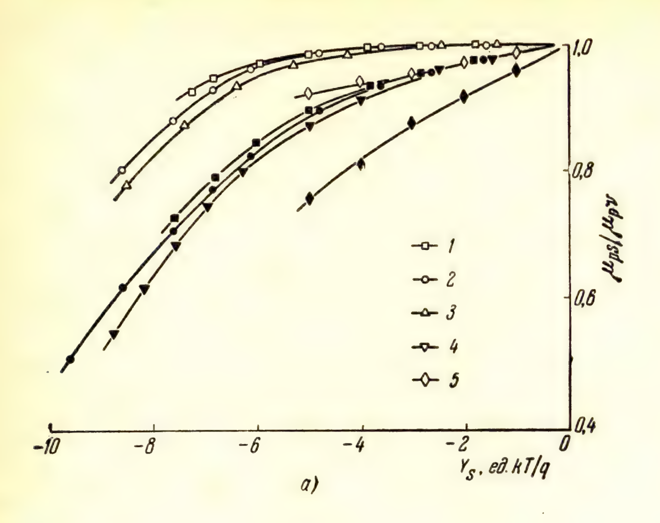
Вычисленные в этих предположениях значения холловских эффективных поверхностных подвижностей представляют собой убывающие функции поверхностной проводимости. Эти данные были использованы для определения значений эффективной поверхностной подвижности в зависимости от поверхностного электростатического потенциала. При этом использовались результаты работы [110], согласно которым отношения поверхностной и объемной холловских подвижностей и подвижностей проводимости совпадают при не очень больших изгибах зон на поверхности. Сам расчет был проведен методом последовательных приближений, исходя из теоретически рассчитанных величин избытков носителей заряда в приповерхностных областях.

Результаты такой обработки экспериментальных данных приведены на рис. 18.5 в виде зависимости отношения μ_S/μ_V от поверхностного электростатического потенциала. Две серии кривых для слоев обогащения соответствуют различным состояниям поверхности образца: естественной поверхности роста и обработанной поверхности. В случае слоев инверсии значения эффективных поверхностных подвижностей при обоих состояниях поверхности хорошо ложатся на одни и те же кривые, соответствующие данной температуре измерений.

При самых низких температурах измерений диапазоны значений поверхностного электростатического потенциала, соответствующие ярко выраженным слоям обогащения (и, в особенности, инверсии), оказались слишком узкими, а результаты расчетов эффективной поверхностной подвижности недостаточно надежными. Поэтому эти данные не приведены на рис. 18.5 хотя качественно они согласуются с общей тенденцией температурных изменений.

Экспериментальные данные сопоставлялись с теоретическими зависимостями, рассмотренными в § 16, различными способами. При этом оказалось, что в случае слоев инверсии экспериментальные данные по эффективной поверхностной подвижности электронов (неосновных носителей заряда) вполне удовлетворительно согласуются с приведенными на рис. 16.2 результатами численного интегрирования, выполненного в работе [99]. В то же время, как это упоминалось ранее, сами результаты численного интегрирования весьма близки к результатам расчета по приближенному соотношению (16.10), полученному в предположении полностью диффузного рассеяния носителей заряда на поверхности.

Экспериментальные данные по подвижности дырок (основных носителей заряда) в слоях обогащения соответствуют заметно более высоким значениям эффективной поверхностной подвижности, чем это предсказывается результатами численного интегрирования, приведенными на рис. 16.1. При этом, как это следует из рис. 18.5, значения эффективной подвижности дырок существенно зависят от рельефа поверхности образца. При больших изгибах зон эффективная подвижность дырок



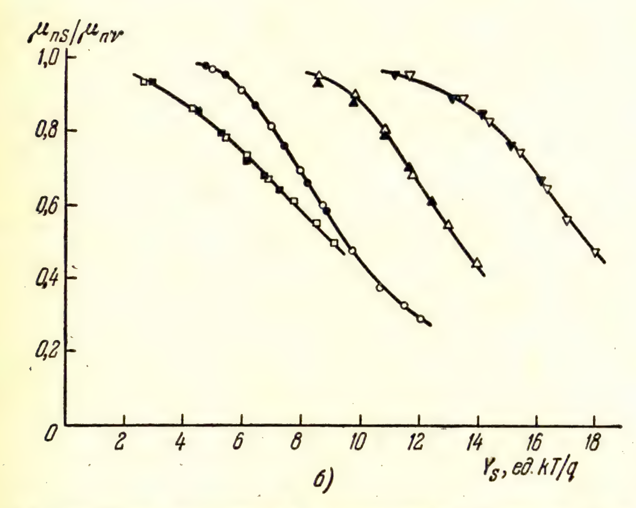


Рис. 18.5. Отношение эффективной поверхностной подвижности к объемной подвижности в зависимости от поверхностного электростатического потенциала. Температуры измерений: *1* — 273° К, *2* — 241° К, *3* — 217° К, *4* — 199° К, *5* — 150° К; *а*) дырки в слое обогащения; *б*) электроны в слое инверсии.

на практически гладкой поверхности роста кристалла оказывается на 25—30% выше, чем на обработанной поверхности.

Учитывая все сказанное, естественно было попробовать аппроксимировать экспериментальные кривые рис. 18.5 приближенным теоретическим соотношением (16.12), в которое введен коэффициент диффузности рассеяния носителей заряда K. Оказалось, что такая аппроксимация дает вполне удовлетворительные результаты при подборе одного значения K для каждой кривой, не зависящего таким образом от величины поверхностного электростатического потенциала.

На рис. 18.5 представлен результат таких аппроксимаций, а подобранные при этом значения этого коэффициента приведены в таблице 18.1.

Таблица 18.1

Значения коэффициентов диффузности рассеяния в зависимости от температуры и состояния поверхности

T, °K	Слои инверсии	Слои обогащения	
	$K_{естеств} = K_{обраб}$	$K_{естеств}$	$K_{обраб}$
273	0,3	0,1	0,3
241	0,7	0,2	0,5
217	0,9	0,2	—
198	1,0	—	0,5
150	—	0,2	0,5

Примечание. Значения коэффициентов диффузности, приведенные в оригинальной работе [128], отличаются численным множителем вследствие допущенной ошибки в расчете.

Как уже отмечалось ранее, близкими к единице значения коэффициента диффузности оказались только в случаях рассеяния электронов (слои инверсии) при обоих состояниях поверхности. Заметно меньшая величина при температуре 273° К коррелирует с заниженными его значениями при этой температуре и в других

случаях. Вероятно, это обусловлено недостаточной точностью учета вклада в проводимость носителей заряда другого знака. Полностью диффузный характер рассеяния электронов на зеркально-гладкой поверхности естественного роста кристалла объясняет независимость значений эффективной поверхностной подвижности от характера рельефа поверхности.

В случаях рассеяния дырок (слои обогащения) коэффициенты диффузности рассеяния значительно меньше единицы и, за исключением $T = 273°$ K, близки к 0,2 для естественной поверхности роста и к 0,5 для обработанной поверхности. Здесь уже роль рельефа поверхности в процессах рассеяния носителей заряда отчетливо заметна.

Полученные данные позволяют сделать некоторые качественные заключения о природе процессов рассеяния носителей заряда на поверхности германия.

Различия в характере рассеяния электронов и дырок и отсутствие температурной зависимости коэффициента диффузности рассеяния дырок на естественной поверхности роста кристалла позволяют, по-видимому, исключить рассеяние на релеевских фононах в качестве определяющего процесса.

Независимость коэффициентов диффузности рассеяния от поверхностного электростатического потенциала противоречит предположению о преобладании рассеяния на ионизованных поверхностных центрах. Согласно результатам уже упоминавшейся работы [109], этот механизм может привести к полной диффузности рассеяния при концентрациях ионизованных центров порядка или более 10^{12} $см^{-2}$. Из полученных в описываемых экспериментах данных о захвате, которые будут обсуждаться в § 22, следует, что изменению концентраций ионизованных поверхностных центров на величину такого порядка соответствует весь осуществленный в эксперименте диапазон изменения поверхностного потенциала. В то же время предположение об определяющей роли ионизованных поверхностных центров, концентрация которых не изменяется с поверхностным потенциалом, не позволяет объяснить найденного резкого различия коэффициентов диффузности рассеяния электронов и

дырок на естественной поверхности роста кристалла германия.

Различие в коэффициентах диффузности рассеяния электронов и дырок может быть объяснено в предположении, что разный характер рассеяния определяется не столько различиями условий на поверхности в случае слоев обогащения и инверсии, сколько разной природой самих носителей заряда. Так в работе [105] высказывалось предположение о большой эффективности междолинного рассеяния на поверхности. Если исходить из аналогии с процессами объемного рассеяния, то представляется возможным в принципе объяснить наблюдавшееся различие в степени диффузности рассеяния электронов и дырок в предположении о преобладающей роли рассеяния на нейтральных поверхностных дефектах. Концентрация таких дефектов достаточно велика, а зависимость сечения рассеяния от эффективной массы носителя заряда может привести к меньшей диффузности рассеяния тяжелых дырок по сравнению с электронами.

Наконец, во всяком случае в принципе, нельзя исключать возможность резонансного рассеяния на поверхностных состояниях, энергетические уровни которых лежат вне запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, но не находятся в электрическом контакте с этими зонами. Реальное существование таких уровней с большими концентрациями было обнаружено экспериментально как на атомарно-чистой, так и реальной поверхности германия [129, 130]. Различие в степени диффузности рассеяния электронов и дырок при этом механизме может быть связано с различием концентраций поверхностных состояний обоих типов или с разной степенью близости к условиям резонанса. Следует отметить также, что предположение об определяющей роли рельефа в диффузности рассеяния электронов и дырок на обработанной поверхности германия вовсе не является обязательным. Если преобладающим процессом является какой-либо вид рассеяния на поверхностных центрах, то различия в их концентрациях на обработанной и естественной поверхностях германия может

объяснить наблюдавшееся различие в величинах коэффициентов диффузности рассеяния дырок.

В заключение следует отметить, что процессы поверхностного рассеяния носителей заряда безусловно требуют дальнейшего теоретического и экспериментального изучения. Особенно большая необходимость в понимании их природы и возможности управления ими связана со все возрастающим интересом исследователей и инженеров-разработчиков к свойствам тонких пленок полупроводников и полевых полупроводниковых приборов.

ГЛАВА V

АТОМАРНО-ЧИСТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Хорошо известно, что прогресс в понимании закономерностей, определяющих объемные электрофизические, оптические и другие свойства полупроводников, резко ускорился, когда технология обеспечила возможность получения этих материалов в виде достаточно чистых и совершенных монокристаллов. При этом стало возможным сознательное и контролируемое введение различных примесей и структурных дефектов в изучаемый материал и исследование обусловленных ими изменений его свойств. Весьма существенным обстоятельством при такой постановке вопроса является очевидная заранее близость (хотя и не идентичность) понятий атомарной чистоты и совершенства кристалла. Если только структурные дефекты не вводятся специально, то кристалл будет тем ближе к совершенству, чем он чище. Наконец, можно было ожидать, и опыт это подтвердил, что введение, во всяком случае некоторых, примесей в не слишком больших концентрациях не должно приводить к особенно большим искажениям структуры кристалла.

При подобном же подходе к исследованиям поверхностных свойств полупроводников ситуация оказывается коренным образом отличной. Поскольку поверхность сама по себе является весьма крупным дефектом структуры кристалла, понятия атомарно-чистой и совершенной поверхности кристалла в принципе являются понятиями различными. Если, например, под совершенством поверхности подразумевать регулярность расположения атомов в соответствующей ей плоскости, такую же как в аналогичных плоскостях внутри кристалла, то

атомарно-чистая поверхность заведомо не может быть совершенной. Скорее уже можно ожидать такого совершенства в том случае, когда поверхность представляет собой границу двух фаз с одинаковыми параметрами решеток и близкими силами связи.

Таким образом, вследствие принципиальных различий в самой сущности проблемы роль атомарной чистоты поверхности в качестве отправного пункта исследований поверхностных электронных процессов не может быть столь велика, как при соответствующих исследованиях объемных явлений. Дело еще осложняется чисто техническими трудностями. Легко убедиться, что даже если бы атомарно-чистую поверхность удалось получить, ее сохранение в течение некоторого времени, необходимого для проведения желаемых измерений, требует особых условий. В вакууме порядка 10^{-6} *тор*, который совсем недавно считался весьма приличным вакуумом, такая поверхность была бы покрыта монослоем атомов кислорода за очень короткое время, порядка минут или даже секунд.

Поэтому получение и исследование атомарно-чистых поверхностей полупроводников стало возможным только после произошедшего за последние несколько лет качественного скачка в технике получения сверхвысокого и «чистого» вакуума. При введении последнего термина, который для неспециалистов может показаться странным, подразумевается, что сама по себе глубина вакуума не является достаточным критерием. Если она обеспечивается за счет высокой скорости откачки и не гарантирует отсутствие в системе наиболее активных в адсорбционном смысле компонент газовой среды, то сколько-нибудь длительного сохранения атомарной чистоты поверхности ожидать не приходится.

Несмотря на все отмеченные ограничения, исследования атомарно-чистых поверхностей полупроводников представляют, безусловно, очень большой интерес. Особенно важными являются результаты исследований реакций атомарно-чистых поверхностей с активными газами в области малых заполнений поверхности и при образовании первых монослоев поверхностных соединений. Результаты таких исследований, как будет видно далее,

оказываются весьма полезными как для понимания общей структуры поверхности полупроводников и границ их раздела с другими фазами, так и для выяснения физико-химической природы дефектов этой структуры.

§ 19. Методы получения атомарно-чистой поверхности полупроводников

В принципе можно представить себе по крайней мере четыре различных способа получения атомарно-чистой поверхности: испарение поверхностных пленок и загрязнений высокотемпературным прогревом в сверхвысоком вакууме; восстановление пленок окисных соединений, бомбардировка поверхности ионами благородных газов; раскол кристалла.

Первый метод, хорошо себя зарекомендовавший при очистке тугоплавких металлов, например вольфрама, малопригоден для большинства полупроводников. В случае германия упругость паров не только двуокиси германия, но даже летучей моноокиси столь мала, что необходим нагрев до температур, существенно превышающих точку плавления германия, для того чтобы можно было рассчитывать на получение чистой поверхности [131]. В случае более тугоплавкого кремния (1410° C) прогрев при температурах (1200—1300° C) приводит к состоянию поверхности, которая по ряду наблюдаемых эффектов близка к атомарной чистоте [132].

Восстановление поверхности в водороде [131, 133] и окиси углерода [134] может быть проведено при несколько более низких температурах, однако имеет ряд существенных недостатков. Наиболее важными из них являются растворение водорода и, возможно, окиси углерода в кристалле полупроводника, а также то обстоятельство, что некоторые из примесей окисных слоев могут оставаться на поверхности полупроводника и даже вступать с ним в реакции или диффундировать в него. В связи с этим, видимо, целесообразно комбинировать первый и второй методы, проводя ступенчатые многократные прогревы в вакууме и восстановительной среде [135].

Очистка поверхности полупроводников методом ионной бомбардировки, предложенная и разработанная

Г. Фарнсворсом и его сотрудниками [136, М21], является в настоящее время наиболее широко применяющимся и наиболее проверенным методом. В этом методе поверхность кристалла подвергается бомбардировке ионами аргона с энергией в несколько сотен *эв*. При плотности тока около 0,1 $ма \cdot см^{-2}$, с поверхности удаляется за секунду до одного монослоя атомов окисных соединений, а затем и самого вещества полупроводника. Чередуя такие бомбардировки с отжигами образца в сверхвысоком вакууме, необходимыми для удаления атомов аргона, внедренных в решетку, и залечивания вызванных бомбардировкой дефектов, можно получить атомарно-чистую поверхность полупроводника. Для того чтобы снятые бомбардировкой атомы поверхностных слоев не могли вновь попасть на поверхность кристалла, бомбардировка проводится при относительно низком давлении аргона — порядка 10^{-4} *тор*, обеспечивающем достаточно большую длину свободного пробега этих атомов и захват их откачивающей системой. Отжиг образцов осуществляется в весьма высоком вакууме — порядка 10^{-10} *тор*, для того чтобы гарантировать малую роль адсорбции остаточных газов, и при достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую подвижность атомов решетки. В ходе длительных исследований было установлено, что 15—20 циклов бомбардировка — отжиг позволяют получить поверхность полупроводника, которая может быть названа атомарно-чистой. Было выяснено также, что во время отжигов в сверхвысоком вакууме идут процессы освобождения кристалла полупроводника от растворенных в нем некоторых газов, а также процессы диффузии к поверхности ряда легко диффундирующих атомов. Наконец, следует отметить, что на первых стадиях разработки методики экспериментаторам доставили много хлопот загрязнения поверхности образца, поступающие из держателя и стенок сосуда при бомбардировке, и особенно — загрязнения поверхности бором из боросиликатного стекла (пирекса) при высокотемпературных отжигах [137].

Описанным методом были получены атомарно-чистые поверхности кристаллов германия и кремния, многих соединений группы $A^{III}B^{V}$ — антимонидов индия и гал-

лия [138], арсенидов индия и галлия [139]. В то же время попытки получения атомарно-чистой поверхности алмаза таким способом потерпели неудачу.

Четвертый и последний способ получения атомарно-чистой поверхности основан на различии сил сцепления по разным кристаллографическим направлениям в кристалле. Вследствие этих различий процесс скалывания кристалла вдоль одного из этих направлений обычно протекает много легче, чем вдоль других, а сама плоскость скола оказывается весьма четко выраженной. В случае германия, например, плоскостью наиболее легкого скалывания является плоскость [111].

Вопреки кажущейся простоте метода, его практическое осуществление потребовало значительных усилий и времени. Были испробованы различные пути подготовки образцов для раскалывания в сверхвысоком вакууме. В одной из первых таких работ [141] эта подготовка заключалась в нанесении царапин алмазным карандашом внутри вакуумной системы после проведения необходимого отжига образца и самой системы. Если такие царапины наносились до отжига, то они «залечивались» и скол не получался. Сам скол при этом осуществлялся путем изгиба образца в направлении, параллельном плоскости скола. В дальнейшем был найден более эффективный способ скола при помощи удара клиньями в заранее сделанные прямоугольные вырезы в кристалле. В работе [142] был предложен весьма оригинальный метод получения сколотой поверхности, использующий различие коэффициентов теплового расширения. При этом на поверхность кристалла напаивался толстый слой олова, который при резком охлаждении образца отрывал приповерхностный слой самого кристалла. Следует отметить, что для получения совершенной сколотой поверхности одной кристаллографической ориентации необходима очень высокая точность ориентации царапин, вырезов или поверхности, определяющих плоскость скола. В ряде работ отмечается, что в результате скола давление газов в системе повышается примерно на порядок [143—145].

Совершенство сколотой поверхности оценивается по-разному авторами разных работ, однако образование

дефектов структуры приповерхностного слоя во время скола, в частности — ступенек, можно, по-видимому, считать достаточно надежно установленным [146].

Разработка методов получения атомарно-чистых поверхностей полупроводников потребовала, разумеется, и изыскания способов контроля степени чистоты и структурного совершенства таких поверхностей. В связи со сказанным во введении к настоящей главе очевидно, что эта проблема вообще весьма трудна, а кроме того, практически не может быть разделена на две независимые задачи: контроля чистоты и контроля структурного совершенства.

Наиболее эффективным и широко применяемым методом изучения строения поверхности полупроводников является разработанный Г. Фарнсворсом с сотрудниками метод дифракции медленных электронов [136, М18, М21]. При достаточно малых энергиях электронов, от 10 до 200 *эв*, их рассеяние происходит практически полностью от первых двух слоев поверхностных атомов, так что дифракционные картины позволяют судить о расположении поверхностных атомов. Если в первых работах Г. Фарнсворса с соавторами получение таких картин требовало кропотливых измерений с помощью фарадеевского цилиндра, то в дальнейшем электроны дифракционной картины ускорялись разностью потенциалов в несколько киловольт, так что вся картина могла непосредственно наблюдаться на флуоресцентном экране [147, 148].

Наиболее общим результатом многочисленных исследований атомарно-чистых поверхностей германия, кремния и соединений группы $A^{III}B^{V}$ являлось наблюдение, помимо максимумов, соответствующих данной решетке, дополнительных дифракционных максимумов, полуцелых [136] и других дробных порядков [149]. Появление таких дополнительных максимумов свидетельствует об ином, хотя и обладающем определенной симметрией, взаимном расположении поверхностных атомов на атомарно-чистых поверхностях полупроводников, чем на соответствующих кристаллографических плоскостях внутри кристалла. Вполне однозначная интерпретация дифракционных картин является делом весьма сложным, если во-

обще возможным принципиально, так как различные варианты взаимных расположений атомов могут приводить к одинаковым или весьма близким дифракционным картинам.

В первоначальной трактовке относительно простых картин с полуцелыми рефлексами предполагались попарные смещения атомов друг к другу, которые естественно объяснялись тенденцией к взаимному насыщению свободных валентностей [150]. Более сложные дифракционные картины, полученные после усовершенствования экспериментальной техники, а также анализ интенсивности рефлексов привели к заключению о значительно более сложных закономерностях расположения атомов поверхностных слоев. Некоторые примеры предполагаемых расположений будут приведены ниже.

Необходимо отметить весьма существенные изменения в характере дифракционных картин в результате отжигов образцов в вакууме. Дифракционные картины на образцах, подвергнутых бомбардировке ионами аргона и недостаточно хорошо отожженных, вообще не имеют четкой структуры, которая появляется только после надлежащего отжига. Отжиги при разных температурах приводят к существенным изменениям характера дифракционных картин [151].

Систематическое исследование этого вопроса привело к представлению о существовании целого набора поверхностных структур, устойчивых после различных обработок образцов. По данным работы [152] свежесколотым поверхностям германия и кремния ориентации [111] соответствует структура, которая авторами символически обозначается как $\mathrm{Si}\,(111) - 1 \times \sqrt{3}$. Это означает, что она состоит из элементарных ячеек, в которых один размер является нормальным, а другой увеличен в $\sqrt{3}$ раз. Домены, состоящие из таких ячеек, могут быть ориентированы в трех различных направлениях с углами 120° между разными ориентациями, поскольку полученная дифракционная картина имела ось симметрии третьего порядка. Такая картина характерна для областей сколотой поверхности, близких к «идеальным», и может существенно искажаться, особенно в местах, близких к краям

поверхности, за счет образования ступенек и других дефектов. Последние могут быть ответственны за плохую воспроизводимость электрофизических и физико-химических свойств сколотой поверхности.

Отжиг образцов германия при температурах, близких к 300° С, и кремния — при 700° С приводит к изменению поверхностной структуры. Сама возможность этих изменений требует миграции подвижных дефектов на большие расстояния, что, видимо, осуществимо на относительно совершенных участках поверхности. Области с сильно искаженной структурой остаются такими же и после прогревов. Характер изменений поверхностной структуры сколотых кристаллов в результате прогревов может быть описан следующей схемой:

$$\mathrm{Si}(111)-\sqrt{3}\times 1 \xrightarrow{700^\circ\,\mathrm{C}} \mathrm{Si}(111)-7 \underset{}{\overset{625^\circ\,\mathrm{C}}{\rightleftarrows}} \mathrm{Si}(111)-5,$$

$$\mathrm{Ge}(111)-\sqrt{3}\times 1 \xrightarrow{300^\circ\,\mathrm{C}} \mathrm{Ge}(111)-12 \underset{}{\overset{200^\circ\,\mathrm{C}}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ge}(111)-8.$$

Две последние структуры обратимо переходят одна в другую в результате длительного отжига при соответствующих температурах. Возвращения к первой структуре никогда не наблюдалось, что, видимо, свидетельствует о бо́льшей стабильности двух других структур при низкой температуре.

Необходимо отметить, что для других кристаллографических плоскостей были обнаружены [151] другие структуры, например Ge(100) — 4 и Si(100) — 4. Что касается самого строения приповерхностных слоев атомов, которые символически обозначены структурами Si(111)—7 и т. д., то они определены не вполне однозначно. В работе [152] предполагается, что их основным базовым элементом является «покоробленное» бензолоподобное кольцо, включающее в себя атомы двух верхних слоев. Различные комбинации подобных колец, соединенных разным образом между собой и посредством разного количества связей — с атомами объема кристалла, образуют все перечисленные выше структуры. На рис. 19.1 представлена определяющая ячейка структуры Ge(111) — 12, а пунктиром выделена такая ячейка структуры Si(111) — 7.

Однако еще ранее была предложена другая модель, которая объяснила появление рефлексов половинного порядка, а при небольшой модификации [150] может объяснить и рефлексы порядка 1/8. Она исходит из предположения о небольших смещениях части атомов верхнего слоя вверх, а части — вниз, и горизонтальных смещениях части атомов второго слоя. Элементарная ячейка поверхностной структуры Ge(111)—8 показана для этой модели на рис. 19.2. Такая структура соответствует меньшим искажениям на поверхности, чем первая, и лучше согласуется, по данным работы [153], с наблюдаемыми изменениями дифракционной картины при адсорбции атомов натрия на поверхности. Наконец, в работе [154] предположена цепная структура связи поверхностных атомов друг с другом и с атомами нижележащих слоев.

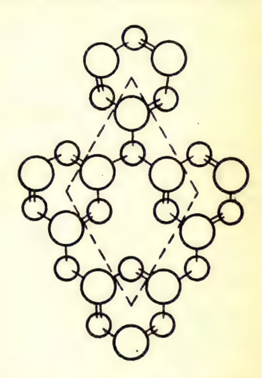


Рис. 19.1. Базовая ячейка поверхностной структуры Ge (111) – 12. Пунктиром выделена базовая ячейка Si (111) – 7.

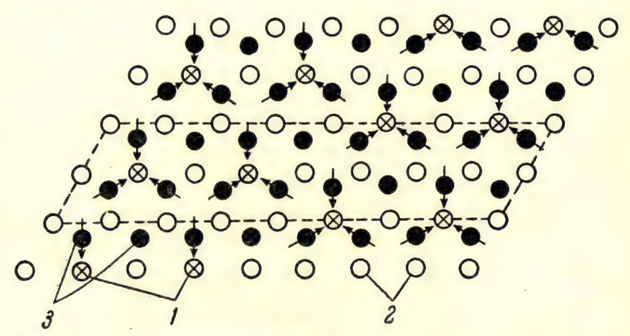


Рис. 19.2. Базовая ячейка поверхностной структуры Ge (111) – 8. *1* — приподнятые атомы верхнего слоя, *2* — опущенные атомы верхнего слоя, *3* — атомы второго слоя. Стрелками указаны направления смещений атомов второго слоя.

Структура рефлексов от поверхности кристаллов, очищенной методом ионной бомбардировки, в общем близка к таковой для сколотых поверхностей, хотя можно

отметить и ряд различий в опубликованных данных. Как уже отмечалось, структура поверхности неотожженных кристаллов вообще не наблюдается.

В первоначальных работах относительно низкотемпературные отжиги приводили к совершенно отличным дифракционным картинам. Из ряда соображений можно было заключить, что поверхностная структура характеризуется в этом случае базовой ячейкой, в которой имеется только три четверти от числа атомов параллельных плоскостей в объеме. Более высокотемпературные прогревы, обеспечивающие достаточную подвижность поверхностных атомов, привели к образованию тех же поверхностных структур, что были найдены на отожженных сколотых поверхностях. Так, по данным работ [153, 155] структура Ge(111) — 8 наблюдалась на атомарно-чистой поверхности германия, полученной ионной бомбардировкой и отжигом при температурах около 300° С.

Как уже упоминалось, существенную помощь в понимании причин образования и в расшифровке поверхностных структур дают опыты с адсорбцией чужеродных атомов на атомарно-чистую поверхность кристалла. Уже давно было установлено, что рефлексы полуцелых и более высоких порядков исчезают при взаимодействии атомарно-чистых поверхностей с кислородом [M18, 151]. Подобные же изменения поверхностной структуры, коррелирующие с изменением работы выхода, были обнаружены в случае осаждения атомов натрия на атомарно-чистой поверхности германия [153] при комнатной температуре. Последующий прогрев образца возвращает структуру его поверхности через промежуточную структуру, которая в данном случае была определена как Ge(111) — 1×3 — Na к конечной структуре чистой поверхности Ge(111) — 8. Эти изменения также коррелировали с изменениями работы выхода. Изменение работы выхода в зависимости от покрытия атомарно-чистых поверхностей щелочными металлами было детально изучено в работе [156]. Оказалось, что соответствующая кривая, построенная в полулогарифмическом масштабе, состоит из линейных участков, с четкими изломами между ними. Места переломов кратны 1/8 монослоя для поверхности Ge(111) и 1/7 для поверхности Si(111), что

подтверждает реальное существование соответствующих поверхностных структур.

Большая серия работ была посвящена изучению атомарно-чистых поверхностей методом эмиссии вторичных электронов, возникающих в оже-процессе при нейтрализации адсорбирующегося иона [77—78]. В этих работах было показано что эмиссионные спектры весьма чувствительны к небольшим долям монослоя чужеродных атомов на атомарно-чистой поверхности [157]. В то же время, как это ни странно на первый взгляд, поверхности германия с ориентацией [100] и [111], обладающие различной поверхностной структурой, имеют одинаковые общий выход и распределение вторичных оже-электронов по энергиям [158]. Одинаковыми также являются характеристики оже-электронов для поверхностей, полученных бомбардировкой без отжига и с последующим отжигом.

Так как структуры таких поверхностей существенно различны, то, очевидно, выход и распределение оже-электронов по энергиям нечувствительны к поверхностной структуре кристалла.

§ 20. Электрофизические характеристики атомарно-чистых поверхностей полупроводников и влияние на них адсорбции атомов и молекул

Хотя исследованиям электрофизических характеристик атомарно-чистых поверхностей полупроводников посвящено большое количество работ, результаты значительной их части трудно сопоставимы друг с другом и, по сути дела, имеют только качественный характер. В связи с этим мы не будем сколько-нибудь подробно на них останавливаться, тем более, что они изложены в обзоре [M20] и соответствующей главе книги, вышедшей под редакцией проф. В. И. Ляшенко [M11].

Общие выводы этого первого этапа исследований могут быть сформулированы следующим образом. Как правило, атомарно-чистая поверхность германия обладает резко выраженной дырочной проводимостью, вне зависимости от типа проводимости объема, лежащей в пределах от единиц [141] и десятков *мкмо*/□ [159] до

сотен *мкмо*/□ [160]. В последнем случае проводимость соответствует вырождению поверхности, зачастую весьма сильно выраженному.

Проводившиеся в ряде случаев одновременные измерения эффекта Холла [161, 162], привели к величинам эффективной подвижности дырок порядка 500—600 *см²/в·сек*, что свидетельствует о сильном влиянии поверхностного рассеяния. Поверхность характеризуется весьма высокими концентрациями быстрых поверхностных состояний, что следует из безуспешности попыток применения методики эффекта поля для изменения положения уровня Ферми на поверхности. Прямые измерения подвижности эффекта поля [143, 159, 160] давали очень малые ее величины, порядка 100 *см²/в·сек*, т. е. также свидетельствовали о высоких концентрациях быстрых поверхностных состояний.

Очень велик разброс полученных разными исследователями [141, 159] значений скорости поверхностной рекомбинации на германии — от 100 и до 1400 *см/сек*, что может быть обусловлено высокой чувствительностью этой характеристики к состоянию, поверхности, а также, возможно, и некорректностью использования самого понятия скорости поверхностной рекомбинации при особенно больших значениях поверхностного потенциала.

Вследствие невозможности достижения минимума проводимости образца на атомарно-чистой поверхности в ряде работ приводятся данные изменений проводимости по отношению к некой неизвестной величине, соответствующей состоянию поверхности сразу после скола или бомбардировки и отжига. Во избежание возможных недоразумений мы будем именовать такие величины проводимостью образца, хотя их изменения и обусловлены изменением только поверхностной проводимости.

Для получения данных об истинной поверхностной проводимости, отсчитываемой от состояния плоских зон на поверхности, разработан и широко используется следующий метод.

Как мы увидим в дальнейшем, адсорбция кислорода на атомарно-чистую поверхность позволяет достигнуть минимума проводимости образца. Тогда измерения абсолютных величин проводимости образца с атомарно-чи-

стой поверхностью и адсорбировавшей кислород позволяют выделить поверхностную проводимость, хотя и требуют, разумеется, большой точности в поддержании постоянства температуры измерений и постоянства свойств контактов.

В работе [163] приведены результаты исследования изменений некоторых электрофизических характеристик атомарно-чистой поверхности германия, обусловленные кратковременными (1 *мин*) прогревами сколотых образцов германия в сверхвысоком вакууме. Исследовавшиеся образцы имели дырочную проводимость и величину удельного сопротивления при комнатной температуре 20 *ом·см*. Скол проводился вдоль кристаллографической плоскости [111], а остальная поверхность образцов защищалась напыленной пленкой SiO, что обеспечивало практическую неизменность свойств несколотой поверхности при прогреве*). На рис. 20.1 приведены экспериментальные данные изменения проводимости образца и подвижности эффекта поля, а также рассчитанные данные изменения плотности поверхностных состояний в зависимости от температуры прогревов. В верхней части рисунка помечены структуры поверхностного слоя германия, найденные в работе [152] методом дифракции медленных электронов после прогревов при соответствующих температурах.

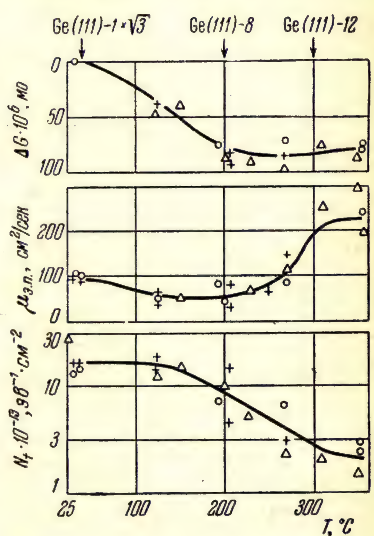


Рис. 20.1. Изменения проводимости, подвижности эффекта поля и концентрации поверхностных состояний в зависимости от температуры прогрева образца после его скола в вакууме.

*) Хотя авторы рассматриваемой работы предполагают, что состав защитной пленки соответствует моноокиси, по-видимому, более вероятно, что это пленка двуокиси кремния.

Поверхностная проводимость, как и в ранее описанных случаях, определялась по отношению к минимальной проводимости образца, измеренной при последующей адсорбции кислорода при давлении 10^{-2} *тор.* В работе отмечается, что появлению четкого минимума проводимости соответствовало более высокое давление кислорода, однако при этом наблюдалось изменение проводимости и несколотых поверхностей образца, защищенных пленкой SiO.

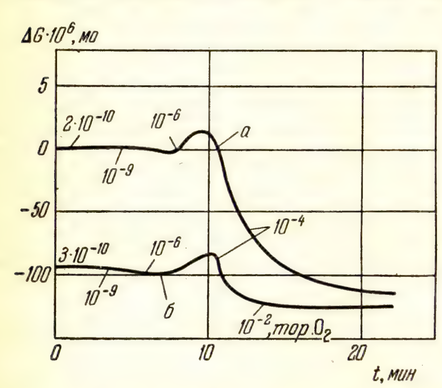


Рис. 20.2. Изменения проводимости образца со временем после впуска кислорода при разных давлениях. Верхняя кривая *а* соответствует сколотой, а нижняя *б* — сколотой и отожженной в вакууме поверхности. Цифры на кривых означают давление O_2 в *тор*.

Изменение проводимостей сколотой и сколотой и отожженной в вакууме поверхностей со временем после впуска кислорода показано на рис. 20.2. На обеих кривых наблюдаются участки понижения и возрастания проводимости в области относительно малых его давлений. Конечные величины проводимости совпадают в пределах точности эксперимента и принимаются за минимум проводимости при расчете поверхностной проводимости.

Знак подвижности эффекта поля во всех случаях, кроме упомянутого выше впуска кислорода при давлении выше чем 10^{-2} *тор*, соответствовал существованию на поверхности слоя обогащения *p*-типа.

Для расчета плотности поверхностных состояний необходимы были значения эффективной подвижности носителей заряда в приповерхностной области. Теоретические значения этой величины, рассчитанные при помощи соотношения Шриффера [27], были непригодны, так как полученная экспериментально поверхностная проводимость превышала рассчитанную при помощи этого соотношения, даже при ее насыщении в условиях вырождения на поверхности. Это свидетельствовало о на-

личии некоторой доли зеркальности рассеяния носителей заряда на поверхности. Поэтому при расчете поверхностной проводимости использовались значения эффективной подвижности, найденные экспериментально в работе [164] по данным гальваномагнитных измерений на бомбардированной и отожженной поверхности германия. Сопоставление рассчитанных и измеренных экспериментально значений поверхностной проводимости привело автора рассматриваемой работы к заключению о величинах поверхностного электростатического потенциала, равных $-9\ kT/q$ сразу после скола и $-6kT/q$ после скола и отжига при температурах выше 200° С.

Показанные на рис. 20.1 концентрации поверхностных состояний рассчитывались в предположении о непрерывном и равномерном распределении соответствующих им уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне на поверхности. После впуска кислорода концентрации поверхностных состояний понизились до величин, меньших 10^{13} *см*$^{-2}\cdot$*эв*$^{-1}$.

Анализ данных рис. 20.1 позволил автору рассматриваемой работы высказать некоторые предположения о природе поверхностных состояний на чистой поверхности германия. По его мнению, дислокации, ступеньки и пластические деформации могут быть исключены из числа причин возникновения основной части поверхностных состояний, поскольку концентрации этих дефектов не должны изменяться в ходе применявшихся тепловых обработок. Следует исключить из рассмотрения также и границы между различно ориентированными доменами поверхностной структуры. Из данных по дифракции медленных электронов следует, что в области структурных переходов степень разупорядоченности поверхности резко возрастает. Если бы границы доменов играли существенную роль, следовало бы ожидать появления максимумов концентраций поверхностных состояний после прогревов при температурах, соответствующих изменениям структуры поверхности. Монотонное уменьшение плотности поверхностных состояний с ростом температуры прогревов является аргументом, по мнению автора работы, в пользу предположения об определяющей роли специального расположения

поверхностных атомов в возникновении поверхностных состояний.

В работе [129] исследовалась фотопроводимость образцов германия с атомарно-чистой поверхностью при температуре жидкого азота. Эти исследования были проведены на образцах, легированных примесями, дающими глубокие ловушки (золото, никель). При температуре жидкого азота объемное сопротивление хорошо

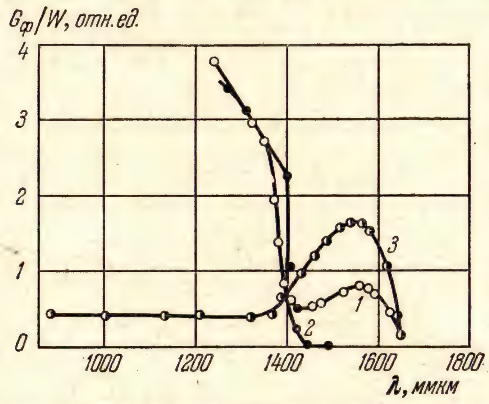


Рис. 20.3. Спектральная зависимость сигнала фотопроводимости, приведенного к постоянной энергии излучения W. Кривые 1, 2 — сколотые поверхности в вакууме 10^{-9} *тор*. Кривая 3 — окисленная поверхность.

компенсированных кристаллов было чрезвычайно велико, так что и поверхностная проводимость, и фотопроводимость могли измеряться непосредственно. На рис. 20.3 представлены спектральные зависимости фотопроводимости для атомарно-чистой поверхности и поверхности, подвергнутой последующему окислению, измеренные на переменном сигнале. Как видно, спектральная зависимость фотопроводимости для окисленной поверхности весьма близка к обычно наблюдаемой для естественной поверхности германия. В случае же атомарно-чистой поверхности характер спектральной зависимости существенно иной.

Одновременно проведенное исследование поверхностной проводимости и эффекта Холла позволило авторам обнаружить сильное вырождение в приповерхностном

слое. Согласно расчетам, уровень Ферми их образцов расположен на $(5 \div 9)\,kT$ ниже края валентной зоны на поверхности. При этих условиях рекомбинация на поверхности будет сильно затруднена, а понятие скорости поверхностной рекомбинации вообще не может применяться. Это обстоятельство объясняет отсутствие спада фототока в области коротких длин волн, который, как отмечалось в § 11, обусловлен поверхностной рекомбинацией.

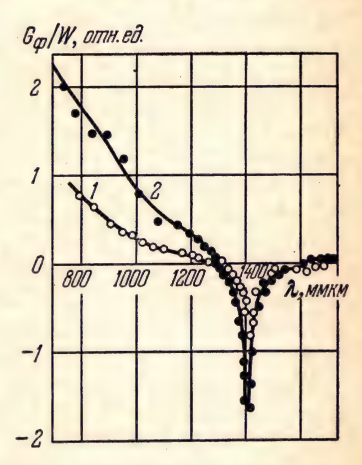


Рис. 20.4. Спектральная зависимость сигнала фотопроводимости, приведенного к постоянной энергии излучения, с учетом его фазы. Кривая *1* — германий, легированный золотом, кривая *2* — никелем.

Другая причина определяет уменьшение фотопроводимости атомарно-чистой поверхности по сравнению с окисленной в области вблизи границы фундаментального поглощения света германием. В этой области спектра наблюдались весьма специфические переходные процессы после включения света, которые можно было интерпретировать как результат наложения двух разных процессов — установления положительной и отрицательной фотопроводимости с разными характеристическими временами релаксации.

Последующее более детальное исследование спектральной кривой фотопроводимости, представленной на рис. 20.4, показало, что сигнал в ее коротковолновой части может быть как в фазе, так и в противофазе по отношению к сигналу длинноволновой части. Иначе говоря, это означает, что в зависимости от интенсивности освещения коротковолновый сигнал может соответствовать и положительной, и отрицательной фотопроводимости и, наконец, в случае их взаимной компенсации — отсутствию фотопроводимости. На рис. 20.4 приведены кривые, измеренные в условиях, оптимальных для

проявления отрицательной фотопроводимости (низкие уровни возбуждения), и построенные с учетом различия фазы сигнала в разных его спектральных областях. Поскольку максимумы спектральной зависимости совпадают друг с другом, возникновение отрицательной поверхностной фотопроводимости нельзя связывать с влиянием легирующей примеси.

Величина отрицательной поверхностной фотопроводимости весьма велика, она превышает положительную фотопроводимость для окисленной поверхности на один-два порядка. Характерно, что отрицательная поверхностная фотопроводимость может быть резко уменьшена и даже превращена в положительную введением стационарной подсветки возрастающей интенсивности. Наконец, было установлено, что величины отрицательной поверхностной фотопроводимости и темновой поверхностной проводимости изменяются для разных образцов почти пропорционально.

Все это дало основание авторам интерпретировать отрицательную поверхностную фотопроводимость как изменение поверхностной проводимости, обусловленное изменением поверхностного заряда за счет фотоионизации поверхностных состояний. То обстоятельство, что максимум отрицательной поверхностной фотопроводимости соответствует длине волны света, равной 1400 *ммк*, означает, что эти поверхностные состояния лежат вне пределов запрещенной зоны на поверхности. Согласно предположению авторов рассматриваемой работы, они расположены примерно на 0,02—0,03 *эв* ниже потолка валентной зоны на поверхности, но не находятся в электрическом контакте с нею. Эти состояния должны быть нейтральны, когда они заполнены электронами, а возникающий при их ионизации положительный поверхностный заряд приводит к существенному уменьшению поверхностной проводимости. Свидетельства существования подобных состояний получены и другим методом [165]. Интересно отметить, что поверхностные состояния с энергией ниже потолка валентной зоны на поверхности, как мы увидим далее, обнаружены и на реальной поверхности германия, но там они, видимо, имеют другую природу.

В работе [165] сколотая поверхность ряда образцов германия с ориентацией поверхности вдоль плоскости [111] исследовалась методами фотоэлектронной эмиссии и работы выхода. Было обнаружено, что вне зависимости от положения уровня Ферми в объеме образцов германия порог фотоэлектрической эмиссии Ф равен

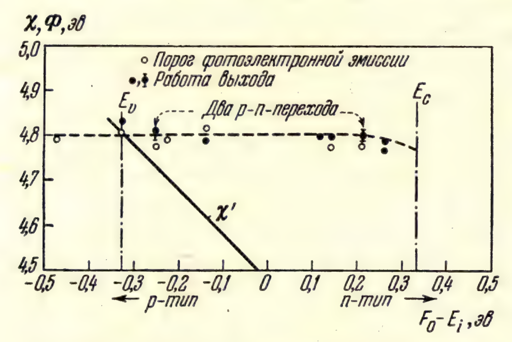


Рис. 20.5. Зависимость порога фотоэлектронной эмиссии Φ и работы выхода χ сколотых поверхностей от положения уровня Ферми $(F_0 - E_i)$ в объеме образцов германия. χ′ соответствует работе выхода при отсутствии поверхностных состояний.

4,80 ± 0,5 *эв*. Этой же величине равна и независимо измеренная работа выхода электронов χ. Сводка полученных в цитируемой работе данных приведена на рис. 20.5, где точками показаны результаты измерений образцов с различным положением уровня Ферми в объеме. Стрелками показаны результаты измерений работы выхода на *n*- и *p*-частях расколотых образцов с заранее изготовленным *p* — *n*-переходом, а прямой с наклоном 45° — ожидаемое изменение работы выхода χ′ при отсутствии поверхностных состояний.

Совпадение фотоэлектрического порога и работы выхода свидетельствует либо о фотоэмиссии непосредственно с поверхностных состояний, либо о том, что уровень Ферми на поверхности с точностью до погрешности измерений совпадает с верхом валентной зоны. Вторая возможность авторам цитируемой работы представляется более вероятной. Соответственно, наиболее вероятный

спектр поверхностных уровней состоит из двух групп, одна из которых расположена несколько выше верха валентной зоны на поверхности, а другая — ниже ее. Первая группа состояний приобретает отрицательный заряд при заполнении их электронами, а вторая нейтральна, когда заполнена. Общая плотность состояний каждой из групп больше чем 10^{13} *см*$^{-2}$, а энергетическое расстояние между уровнями обеих групп весьма мало — порядка kT, что и обеспечивает неизменность положения уровня Ферми на поверхности. Следует отметить, что при этом нет необходимости предполагать дискретность энергетических уровней поверхностных состояний. Результаты будут практически теми же самыми и в случае поверхностных зон, и при непрерывных распределениях состояний по энергиям, если только скорость нарастания их концентрации при удалении от центра симметрии распределения будет достаточно велика.

В работе получены свидетельства уменьшения концентраций поверхностных состояний в результате прогрева в вакууме, что соответствует уже рассмотренным нами более поздним данным.

В ряде других работ [160, 166—168] также были сделаны попытки построения моделей энергетического распределения поверхностных уровней в запрещенной зоне на поверхности, которые могли бы объяснить полученные авторами результаты измерений поверхностной проводимости и подвижности эффекта поля. Все эти модели исходят из предположения о высокой концентрации, порядка 10^{13} *см*$^{-2}$, поверхностных состояний, уровни которых расположены вблизи потолка валентной зоны на поверхности. Как правило, вводятся две группы поверхностных состояний, донорного и акцепторного типа, с достаточно близким взаимным расположением уровней обеих групп, что должно объяснить практически полную неизменность расположения уровня Ферми на поверхности. Точное положение центра симметрии распределения двух групп поверхностных состояний несколько колеблется в разных моделях, в зависимости от того, наблюдалось ли вырождение на поверхности, и как велико оно было, если наблюдалось. Точно так же колеблются и оценки концентраций поверхностных состояний.

В связи с рассмотренными ранее изменениями структур поверхности в зависимости от температуры отжига после ионной бомбардировки или скола и соответствующими им изменениями электрофизических характеристик эти сравнительно небольшие различия моделей становятся вполне понятными. Можно отметить также, что, как будет видно далее, имеются некоторые общие черты в характере распределения поверхностных уровней на атомарно-чистой и естественной поверхностях германия. В обоих случаях наблюдается по две группы состояний — донорного и акцепторного типа с единым центром симметрии взаимного расположения уровней обеих групп. Существенные количественные различия концентраций поверхностных состояний при двух рассматриваемых состояниях поверхности германия приводят к тому, что на атомарно-чистой поверхности уровень Ферми всегда оказывается фиксированным вблизи центра симметрии распределения, а на естественной поверхности может быть и смещен в ту или иную сторону, хотя в равновесных условиях бо́льшей частью практически совпадает с центром симметрии распределения поверхностных состояний. Вторым существенным, хотя и не принципиальным, различием двух состояний поверхности германия является различие положений центра симметрии распределений поверхностных уровней. На атомарно-чистой поверхности он расположен вблизи потолка валентной зоны, а на естественной поверхности — вблизи середины запрещенной зоны на поверхности.

В случае атомарно-чистой поверхности кремния поверхностная проводимость, как правило, оказывается сравнительно небольшой [169—173] и может соответствовать изгибу зон как вверх, так и вниз. О высокой концентрации поверхностных состояний свидетельствуют небольшие значения подвижности эффекта поля, лежащие (по результатам ряда работ [143, 159, 174, 175]) в диапазоне от 50 до 200 *см²/в·сек*. Величины скорости поверхностной рекомбинации [169, 177] равны $(1 \div 4) \cdot 10^3$ *см/сек*.

На атомарно-чистой поверхности кремния были проведены, хотя и в меньшем количестве работ, исследования электрофизических характеристик поверхности, аналогичные рассмотренному случаю германия.

Так, в работе [172] были исследованы зависимости порога фотоэлектронной эмиссии и работы выхода от положения уровня Ферми в объеме образца. В отличие от исследованного теми же авторами [165] случая германия, в кремнии эти величины имели разные значения, как это показано на рис. 20.6.

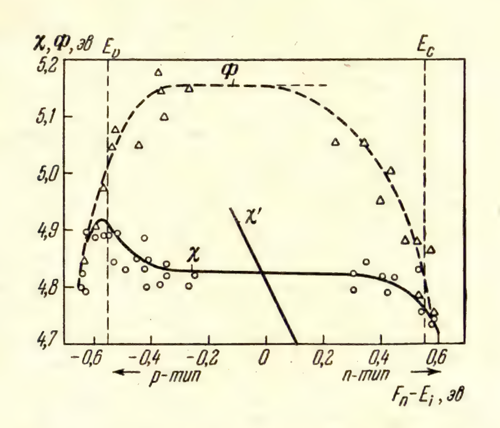


Рис. 20.6. То же, что и на рис. 20.5, для случая сколотых поверхностей кремния.

Этот результат так же, как и отмеченные выше данные о величинах поверхностной проводимости, свидетельствует о положении центра симметрии энергетического распределения уровней поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны на поверхности. Данные рис. 20.6 позволили оценить количественно основные характеристики трех возможных распределений поверхностных состояний по энергии, схематически изображенных на рис. 20.7. На энергетической шкале в левой части этого рисунка показаны середина запрещенной зоны на поверхности кремния E_i, центр симметрии распределений поверхностных уровней E_0 и верх валентной зоны E_v.

В случае поверхностных зон, края которых удалены от центра симметрии распределений на энергетические расстояния $\Delta E_1 = E_1 - E_0$ и $\Delta E_2 = E_0 - E_2$, наилучшее

соответствие экспериментальным данным будет при условии:

$$n_1 \exp(-\Delta E_1/kT) = n_2 \exp(-\Delta E_2/kT) \approx 4{,}9 \cdot 10^{13}\, см^{-2} \cdot эв^{-1}. \tag{20.1}$$

Эффективные плотности состояний в зонах n_1 и n_2 зависят от величин энергетических расстояний ΔE_1 и ΔE_2 и экспоненциально растут с их увеличением, что показано

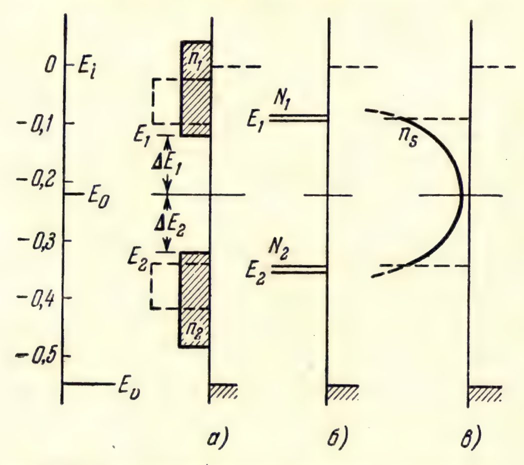


Рис. 20.7. Три возможные модели энергетического распределения уровней на атомарно-чистой поверхности кремния. *а*) Поверхностные зоны; *б*) дискретные уровни; *в*) квазинепрерывное распределение.

на рис. 20.7 пунктирными прямоугольниками. По данным рис. 20.6 эти энергетические расстояния не могут быть меньше 0,1 *эв*, так как наибольший сдвиг уровня Ферми на поверхности был равен ±0,1 *эв*. Принимая величины $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0{,}1 эв$, получаем $n_1 = n_2 \geqslant 2{,}6 \times 10^{15}\, см^{-2} \cdot эв^{-1}$. Если исходить из условия, что для алмазоподобных структур не может быть больше одного состояния на поверхностный атом [3, 7], то поверхностные зоны распространены не более чем на 0,16 *эв* от их краев E_1 и E_2. В каждой зоне имеется $4 \cdot 10^{14}\, см^{-2}$ состояний, так как плотность поверхностных атомов на грани [111] кремния равна $8 \cdot 10^{14}\, см^{-2}$.

В случае дискретных поверхностных уровней их концентрации $N_1 = N_2 = 1{,}8 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-2}$ соответствуют наибольшие удаления их энергетических положений от центра симметрии $E_1 - E_0$ и $E_0 - E_2$, равные 0,15 *эв*.

Наконец, экспериментальным данным удовлетворяет и квазинепрерывное распределение вида:

$$n_t = 9{,}76 \cdot 10^{13} \operatorname{ch}\left(\frac{E_t - E_i}{kT} + 9{,}7\right) см^{-2} \cdot эв^{-1}. \quad (20.2)$$

Минимальная плотность поверхностных состояний в диапазоне $\pm 0{,}1$ *эв* от E_0 равна $1{,}3 \cdot 10^{14}$ *см*$^{-2}$, а все распределение ограничено пределами $\pm 0{,}13$ *эв* от E_0.

К весьма близким результатам пришли авторы работы [178], в которой исследовались свойства сколотой в сверхвысоком вакууме поверхности образцов кремния, легированных примесями, дающими либо мелкие (бор), либо глубоко лежащие (золото) акцепторные уровни. Положения уровня Ферми на поверхности оказались в обоих случаях весьма близкими: 0,29 *эв* в случае золота и 0,27 *эв* в случае бора над потолком валентной зоны. Минимальная плотность поверхностных состояний не ниже 10^{14} *см*$^{-2}$$\cdot$*эв*$^{-1}$.

Интересна в методическом отношении и по полученным результатам серия работ Б. Л. Нестеренко и О. В. Снитко [173], посвященная исследованию поверхности кремния, очищенной ионной бомбардировкой с последующим отжигом. Помимо обычных исследований поверхностной проводимости, авторы изучали процессы релаксации в импульсном эффекте поля. Ими обнаружено, что в области температур от 300 до 180° К и в широком диапазоне амплитуд импульсов поперечного поля релаксационный процесс близок к экспоненциальному. Зависимость релаксационного времени от температуры имеет весьма типичный в таких случаях характер (рис. 20.8). Интерпретация полученных зависимостей дана на основе представлений, развитых Г. Руппрехтом [46] и уточненных в дальнейшем А. Е. Юновичем [73, М19].

В случае, например, слоя истощения на образце *p*-типа и индуцированного полем отрицательного заряда в образец соотношение для времени релаксации будет

иметь следующий вид:

$$\frac{1}{\tau} = \alpha_p p_1 \left(1 + \frac{p_{t0}}{|\Delta\Gamma_p|}\right). \qquad (20.3)$$

Здесь, как обычно:

$$p_1 = N_v \exp\left[-\frac{(E_t - E_v)}{kT}\right],$$

p_{t0} — равновесная концентрация дырок, захваченных на уровне, $|\Delta\Gamma_p|$ — индуцированное полем изменение избытка дырок в образце.

Уравнение (20.3) используется в работе, прежде всего, для определения положения уровня захвата E_t. В случае больших величин изменения концентрации дырок за счет индуцированного полем заряда $|\Delta\Gamma_p| \gg p_{t0}$ (20.3) сводится к обычному уравнению Г. Руппрехта. Тогда по наклону прямой рис. 20.8 может быть определено положение уровня захвата на поверхности E_t. В работе [173] получено энергетическое положение уровня, проявляющегося на образце дырочной проводимости $(E_{tp} - E_v) = 0{,}50 \pm \pm 0{,}03$ *эв* и на образце электронной проводимости $(E_c - E_{tn}) = 0{,}50 \pm +0{,}05$ *эв*. Интересно отметить, что практически совпадающие значения энергетических положений уровней получены Г. Руппрехтом [180], использовавшим ту же методику, на естественной поверхности кремния (см. § 27).

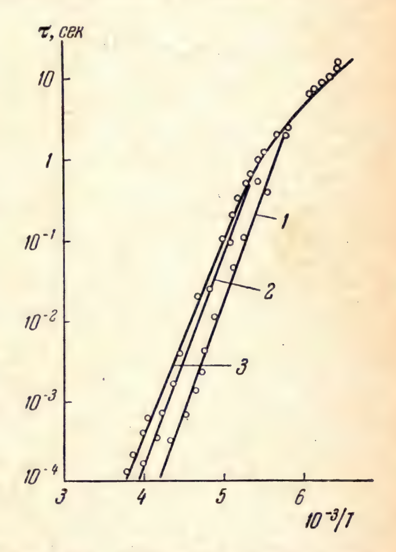


Рис. 20.8. Температурная зависимость релаксационного времени процесса теплового выброса электронов из валентной зоны в поверхностные состояния атомарно-чистой поверхности кремния. Величины импульсов напряжения: *1* — 100 *в*, *2* — 400 *в*; *3* — 1000 *в*.

Значения сечений захвата дырок и электронов на атомарно-чистой поверхности, по данным работы [173],

оказываются одного порядка $\sigma_p \approx \sigma_n \approx 10^{-12}$ *см*^{2}. Они существенно отличаются от значений, полученных для реальной поверхности: $\sigma_p = 2 \cdot 10^{-15}$ *см*^{2} и $\sigma_n = 3 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}. Обсуждение возможных причин полученных совпадений при определении одних и расхождений при определении других значений параметров мы отложим до следующей

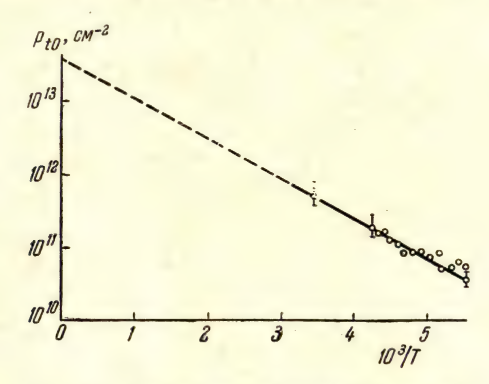


Рис. 20.9. Температурная зависимость заполнения поверхностных состояний атомарно-чистой поверхности кремния.

главы, где будет рассмотрена возможность принципиально иной трактовки эксперимента импульсного эффекта поля.

Соотношение (20.3) используется в цитируемой работе [173] и для определения положения уровня Ферми на поверхности образцов при меньших значениях индуцированного в образец заряда. В этом случае вторым членом в (20.3) пренебрегать уже нельзя, а полученные ранее результаты измерений времени релаксации в области больших величин индуцированного заряда позволяют рассчитать температурную зависимость равновесной концентрации дырок p_{t0}, находящихся на поверхностном уровне E_{tp}. На рис. 20.9 приведены результаты соответствующего расчета, которые позволяют оценить и концентрацию поверхностных уровней, равную $(6 \pm 2) \times 10^{13}$ *см*$^{-2}$, и положение уровня Ферми на поверхности по отношению к уровню захвата, равное $(0{,}12 \pm 0{,}02)$ *эв*, исходя из общего для всей работы предположения о не-

зависимости этих величин от температуры. Пересчет последней величины на значение поверхностного электростатического потенциала дает для образца с $\rho = 1,5 \times \times 10^4$ *ом·см* значение $Y_S = (6 \pm 3)kT/q$ при комнатной температуре, что почти точно соответствует состоянию поверхности с собственной проводимостью.

Общее заключение авторов цитируемой работы сводится к предположению о существовании на атомарно-чистой поверхности кремния двух дискретных уровней, расположенных на расстояниях около 0,1 *эв* от положения уровня Ферми на поверхности, или двух поверхностных зон, с теми же положениями их краев и ведущих себя вполне аналогично дискретным уровням. Для последнего случая, который авторам представляется более вероятным, они находят, что эффективная масса дырок в поверхностной зоне при малом ее заполнении приблизительно равна пяти массам свободного электрона.

Изменение проводимости образцов германия с атомарно-чистой поверхностью при взаимодействии последней с кислородом уже отмечалось выше в связи с проблемой определения истинной поверхностной проводимости. Остановимся на этом вопросе подробнее. В работе [160] было установлено, что при малых давлениях кислорода, порядка $10^{-7} : 10^{-6}$ *тор*, специфический характер изменения проводимости со временем выдержки в кислороде (см. рис. 20.2) является весьма характерным. Было найдено, что соотношение между возрастанием проводимости в начальный момент и последующим ее спадом хорошо воспроизводится количественно при идентичной очистке поверхности и может являться мерой ее чистоты. В то же время в работе [184] были получены данные, позволяющие думать, что характерный максимум проводимости связан с влиянием ничтожно малых примесей воды в даже хорошо очищенном кислороде. При впуске особо тщательно осушенного кислорода поверхностная проводимость образцов германия не изменялась вплоть до давлений порядка 10^{-2} *тор*. Не было заметно и адсорбции кислорода атомарно-чистой поверхностью германия. Результаты этого исследования указывают, по мнению авторов, на цепной механизм окисления, в котором вода является инициирующим фактором.

Основное изменение проводимости при малых давлениях кислорода протекает относительно быстро и может быть охарактеризовано величиной произведения давления на время порядка $(10^{-5} \div 10^{-4})$ *тор·мин.* Дальнейшие изменения очень невелики по величине и протекают

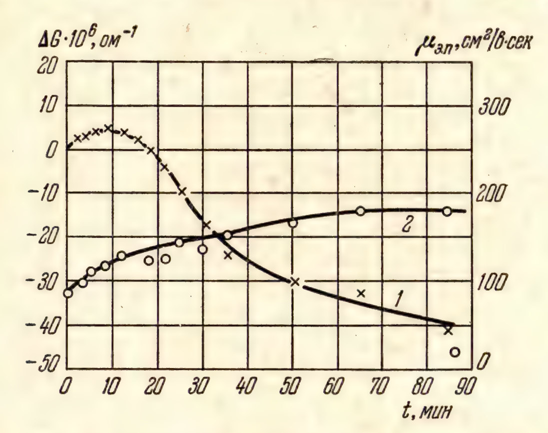


Рис. 20.10. Изменение проводимости образца германия электронной проводимости со сколотой в вакууме поверхностью (111) (кривая *1*) и подвижности эффекта поля (кривая *2*) со временем нахождения в кислороде при давлении 10^{-5} *тор.*

весьма медленно. Общий ход процесса уменьшения проводимости со временем в хорошем приближении описывается логарифмическим законом. Одновременно с изменением проводимости изменяется и подвижность эффекта поля, как это показано (по данным работы [143]) на рис. 20.10. Подобные изменения проводимости и других электрофизических характеристик обнаружены и при взаимодействии атомарно-чистой поверхности кремния с кислородом. В работах [178, 181] найдены существенные изменения проводимости образцов кремния с атомарно-чистой поверхностью, обусловленные воздействием кислорода при давлении порядка 10^{-5} *тор.* Они соответствуют изгибу зон на поверхности вниз на 0,2—0,4 *эв.* В работах [172, 187] обнаружено возрастание работы выхода на 0,5 *эв* за счет взаимодействия кислорода с атомарно-чистой поверхностью кремния. Существенно

уменьшается при этом концентрация поверхностных состояний.

По данным ряда работ [M19, M18] следует, что описанные изменения поверхности германия и кремния соответствуют хемосорбции первого монослоя атомов кислорода на поверхности в соотношении: атом кислорода на один атом поверхности полупроводника. Теплота адсорбции кислорода при этом велика и для случая германия, например, составляет 122 *ккал/моль*, а для кремния 218 *ккал/моль*.

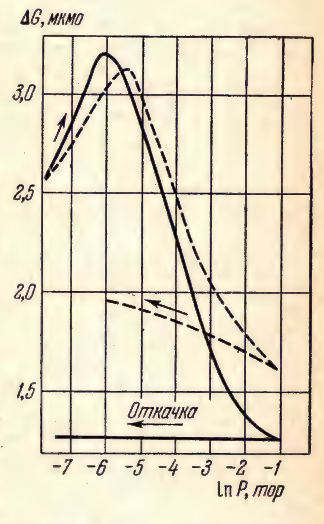


Рис. 20.11. Изменения проводимости образца *n*-германия в зависимости от давления O_2 и NH_3, а также при их последующей откачке. Сплошная линия — O_2, пунктирная — NH_3. $T = 20°$ C.

Дальнейшее уменьшение проводимости образцов германия может быть достигнуто, как отмечалось ранее, в результате адсорбции кислорода при более высоком давлении. На рис. 20. 11 показано изменение проводимости образца германия при повышении давления кислорода до 10^{-1} *тор* и адсорбции аммиака по данным работы [183]. Видно, что минимум проводимости не достигается и при наивысшем давлении кислорода, хотя, по-видимому, он и достаточно близок. Последующая откачка кислорода, показанная на рис. 20.11 стрелкой, направленной налево, не приводит к возрастанию проводимости в случае кислорода, хотя соответствует некоторому ее возрастанию в случае аммиака. По данным работы [143], при давлении кислорода около 10 *тор* минимум проводимости достигался примерно через час после его впуска, а дальнейшая хемосорбция приводила к возрастанию проводимости, соответствующему образованию приповерхностного слоя электронной проводимости, что контролировалось по величине и знаку подвижности эффекта поля.

В работе [185] было установлено, что действие паров воды при давлении около 10^{-4} *тор* на атомарно-чистую поверхность германия в общем эквивалентно действию кислорода при том же давлении, хотя для завершения процесса необходимо примерно в десять раз больше времени. При этом непосредственно наблюдалось и исследовалось количественно выделение водорода, освобождающегося в ходе взаимодействия молекул воды с поверхностью германия. Подобно случаю взаимодействия с кислородом были обнаружены две стадии процесса окисления — быстрая и медленная, из которых быстрая характерна для области низких, а медленная — высоких давлений паров воды.

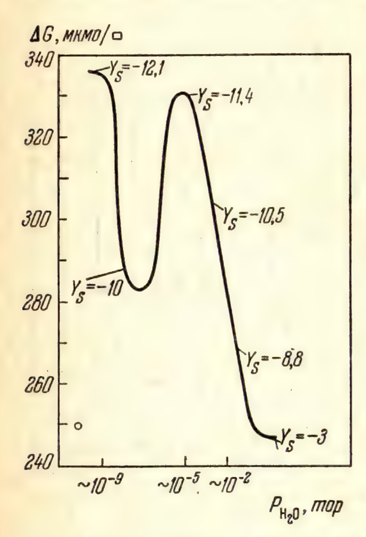


Рис. 20.12. Изменения проводимости образца германия в зависимости от давления паров воды. Цифрами на кривой показаны значения Y_S в ед. kT/q.

Практически те же результаты были получены и при взаимодействии атомарно-чистой поверхности германия с парами метилового спирта. По мнению авторов этого исследования, первая стадия процесса окисления поверхности, протекающая при давлениях кислорода не выше 10^{-5} *тор*, завершается образованием мостиков типа Ge—O—Ge на поверхности. Для ее завершения необходимо некоторое минимальное давление порядка 10^{-8} *тор*, тогда как в противном случае образующиеся связи Ge—O будут не стабильны. В ходе второй стадии окисления в процесс вовлекаются атомы германия нижележащего слоя и образуются двойные мостики Ge—O——O—Ge. При окислении парами воды или метилового спирта могут возникать промежуточные образования типа Ge—OH, с последующим объединением двух таких групп в двойной мостик и выделением молекулы водорода.

Специфика поверхностных процессов, происходящих в области очень малых давлений водяных паров, как будто бы подтверждается и особенностями изменения проводимости в этом случае. На рис. 20.12 показаны соответствующие результаты по данным работы [164], особенностью которых по сравнению со случаем взаимодействия атомарно-чистой поверхности германия с кислородом является резкое уменьшение проводимости на начальных стадиях адсорбции. Отдельной точкой внизу слева показано значение проводимости образца до очистки его поверхности.

На рис. 20.12 приведены значения поверхностных электростатических потенциалов, соответствующих различным состояниям поверхности. Они были определены путем расчетов изменения проводимости по отношению к полученному в специальном опыте минимуму проводимости и при использовании экспериментально найденных значений эффективной подвижности носителей заряда в приповерхностном слое.

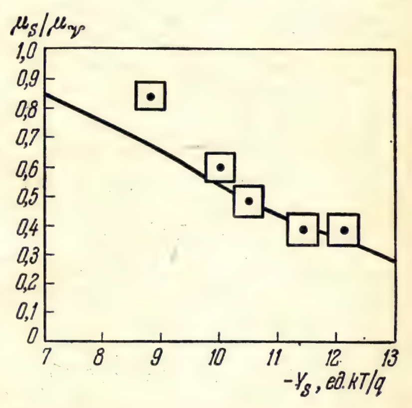


Рис. 20.13. Отношение эффективной поверхностной подвижности тяжелых дырок и их объемной подвижности в зависимости от поверхностного электростатического потенциала.

Полученная в работе зависимость μ_s/μ_v от Y_s приведена на рис. 20.13. Крайняя правая точка соответствует атомарно-чистой поверхности [111] образца германия с удельным сопротивлением 30 *ом·см*, в области пространственного заряда которого имеется избыток тяжелых дырок, равный $7{,}9\cdot10^{11}$ *см*$^{-2}$, с подвижностью 714 *см*^{2}/*в·сек* и очень малая добавка ($0{,}8\cdot10^{-2}$%) легких дырок с подвижностью около 65 000 *см*^{2}/*в·сек*.

Для понимания физико-химической природы поверхностных состояний большое значение имеют исследования явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку концентрации поверхностных

состояний на атомарно-чистой поверхности существенно выше, чем на естественной, а чувствительность метода ограничена, вполне понятно, что опубликованные к настоящему времени работы посвящены исследованию атомарно-чистых поверхностей полупроводников и изменению их состояния при отжигах образцов и воздействии различными газами.

Для получения достаточного по величине сигнала в работе [186] исследования велись на раздробленных в сверхвысоком вакууме монокристаллических образцах кремния, со средними размерами частиц около 5 *мкм*. Наблюдавшийся сигнал соответствовал величине фактора $g = 2{,}0055$ при ширине линии 7 *э* (± 1 для разных образцов). Подобные величины наблюдались и ранее при измерениях на порошках кремния, полученных дроблением на воздухе [187]. Впуск молекулярного водорода при давлении 10^{-2} *тор* приводил к увеличению сигнала от порошка, полученного дроблением в вакууме, примерно на 60%, хотя измеренная величина адсорбционного покрытия молекулярным водородом была меньше 3% монослоя. Последующий впуск комнатного воздуха в систему приводил к уменьшению сигнала, но только на 30—35%, так что он не достигал первоначальной величины. Последующие результаты дают основание полагать, что и в этом случае уменьшение сигнала было связано с влиянием паров воды.

Впуск кислорода при давлении 10^{-2} *тор* также приводил к увеличению сигнала, несколько бо́льшему, чем в случае водорода, тогда как аргон, криптон, азот и смесь моно- и двуокиси углерода не влияли на величину сигнала. Впуск водяных паров вызывал уменьшение, а последующее воздействие воздуха давало бо́льшее по величине увеличение сигнала. Исследования влияния температуры отжига порошка на величину сигнала ЭПР позволяли определить две характерные температурные точки. Первая — это температура отжига 380—400° С, которая отделяет область отсутствия какого-либо влияния отжига от области, где сигнал ЭПР резко убывал с ростом температуры отжига. Вторая — это температура отжига около 610° С, отделяющая область, в которой последующая адсорбция кислорода приводила к увеличе-

нию сигнала ЭПР, от более высокотемпературной области прогревов, где такая адсорбция приводила к уменьшению сигнала. Учитывая, что в этой работе применялись отжиги длительностью в 1 час, можно считать, что характерные температурные точки неплохо соответствуют характерным температурам отжигов, обнаруженным ранее в исследованиях по методу дифракции медленных электронов. Эти температуры при кратковременных отжигах были оценены как близкие к 500 и выше 600° С. При 500° С начинают исчезать максимумы половинного порядка, а при температурах отжига выше 600° С начинает обнаруживаться поверхностная структура Si(111) — 7.

Основные результаты этого исследования были подтверждены во второй работе Д. Хейнемана [188], где измерения сигналов ЭПР были выполнены на сколотой поверхности кремния. Оцененная по результатам этого исследования поверхностная концентрация центров на атомарно-чистой поверхности, ответственных за наблюдаемый резонанс, была равна $8 \cdot 10^{13}$ *спинов/см*^{2}. В предыдущей работе на дробленом в вакууме кристалле, с суммарной поверхностью примерно в сто раз большей, поверхностная концентрация оказалась равной $20 \cdot 10^{13}$ *спинов/см*^{2}. Полученное различие концентраций не превышает погрешности в определении отношения площадей атомарно-чистых поверхностей и является важным свидетельством поверхностной природы наблюдавшегося резонансного сигнала. Вторым таким свидетельством являлось специфическое влияние адсорбции газов, в особенности кислорода. Ранее упоминалось, что воздействие кислорода порядка 10^{-5} *тор·мин* приводило к весьма значительным изменениям поверхностной проводимости и работы выхода. В то же время такие воздействия не изменяли величины сигнала и концентрации спинов. Только гораздо более сильные воздействия порядка $(10^{-2} \div 10^{-7})$ *тор·мин* (при давлениях порядка $10^{-3} \div 10^{-2}$ *тор*) приводили к возрастанию величины сигнала примерно на 45% и концентрации спинов по крайней мере на 20%. Эта специфика свидетельствует о том, что источником сигнала ЭПР не могли быть и центры, расположенные в приповерхностном слое пространственного

заряда, электронное состояние которых зависит от поверхностного потенциала. Остается единственная возможность связать наблюдаемые сигналы ЭПР с центрами, находящимися непосредственно на поверхности кристалла, т. е. на расстояниях в несколько ангстрем от адсорбирующихся атомов кислорода.

Что касается определения природы этих центров, то в этом отношении ситуация остается гораздо менее ясной. Как известно, основные и наиболее интересные данные о строении и природе центров дают особенности сверхтонкой структуры резонансных спектров. Такая структура при обогащении кремния изотопом Si^{29} в количестве до 4,7% не была наблюдена. Совместный анализ этого факта, наблюдавшейся ширины линии и малой анизотропии g-фактора привел автора к заключению, что источником сигналов ЭПР являются электроны, частично локализованные на поверхности. По мнению автора, это электроны поверхностных зон проводимости, малое влияние которых на поверхностную проводимость обусловлено весьма малой их подвижностью ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ *см²/в · сек*) и, соответственно, большой эффективной массой. Предполагается существование двух таких зон, разделенных энергетическим зазором, что хорошо согласуется с ранее описанными представлениями, использовавшимися для объяснения результатов измерения поверхностной проводимости, работы выхода и релаксации эффекта поля. Наконец, по мнению автора цитируемой работы, полученные данные позволяют отдать предпочтение одной из поверхностных структур, которые были предложены при интерпретации данных по дифракции медленных электронов. Такой более вероятной структурой является ромбовидная элементарная ячейка (2×1) с поочередно приподнятыми и опущенными по отношению к своим нормальным положениям рядами атомов поверхностного слоя и смещенными из своих положений атомами второго слоя. Эта структура изображена на рис. 19.2 и обсуждалась в предыдущем параграфе этой главы.

ГЛАВА VI

РЕАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Еще несколько лет тому назад понятие реальной поверхности германия и кремния было вполне однозначным. При этом подразумевалась поверхность этих кристаллов, прошедшая обычный цикл механической обработки — шлифовки, а зачастую и полировки, и химического или электролитического травления. Последние имели целью удаление механически поврежденного поверхностного слоя и, поскольку применявшиеся виды травления носили окислительно-растворительный характер, создание первичной пленки окисных соединений вещества полупроводника, служившей его внешней защитой. Наличием такой естественной защитной поверхностной пленки реальная поверхность полупроводника отличалась от атомарно-чистой, которая получалась и могла некоторое время существовать только в весьма специфических условиях сверхвысокого вакуума.

Уже первые исследования реальных поверхностей германия и кремния показали, что естественная защитная пленка окисных соединений полупроводника, образующаяся в ходе самого травления и последующих операций промывки и сушки образцов или приборов, отнюдь не является стабильной. В связи с этим исследователи обычно отмечали два различных состояния реальной поверхности полупроводника — свежепротравленную поверхность и поверхность, стабилизированную более или менее длительной выдержкой на воздухе. Поскольку процессы роста толщины окисной пленки, а также процессы изменения состава и структуры этой пленки в комнатных условиях протекают достаточно медленно, различие

состояний свеже протравленной и стабилизированной старением поверхностей полупроводника обычно проявляется достаточно четко.

В последние годы положение дел существенно изменилось вследствие появления ряда новых видов поверхностных обработок полупроводников. Основанные на принципиально иных химических реакциях, эти виды обработок, главным образом в газах и парах, позволяют получать иные по своему составу защитные пленки. Разработаны методы получения защитных пленок сульфида германия на германии, нитридов германия и кремния и германий- и кремнийорганических соединений на германии и кремнии, карбида кремния на кремнии и т. п. Многие из них существенно превосходят пленки окисных соединений по своей стабильности и защитным свойствам. Однако электронное строение границы раздела полупроводник — защитная пленка оказывается пока что наиболее простым в случае окисных защитных пленок. Кроме того, реальные поверхности германия и кремния, защищенные пленками окисных соединений, конечно, гораздо более подробно исследованы. Поэтому в настоящей главе в основном речь будет идти именно о таких реальных поверхностях.

В то же время даже предварительные результаты исследований реальных поверхностей с защитными пленками неокисной природы представляют безусловный интерес, хотя бы с точки зрения общности складывающихся представлений об электронной структуре реальной поверхности полупроводников.

§ 21. Поверхностный заряд и медленные поверхностные состояния

Как неоднократно отмечалось ранее, полный поверхностный заряд в общем случае является суммой зарядов быстрых и медленных поверхностных состояний. Соотношение между слагаемыми этой суммы определяется физико-химическим состоянием поверхности полупроводника, т. е. химическим составом и структурой покрывающей его защитной пленки, а также составом и парциальными давлениями компонент газовой атмосферы, окру-

жающей образец. Результаты самых первых исследований, приведших к разработке описанного в § 8 газового цикла Бардина — Брэттена, свидетельствовали о преобладающем влиянии атмосферы на поверхностный заряд, во всяком случае, когда он велик по абсолютной величине.

Исследования релаксационных процессов изменения поверхностного заряда при воздействии поперечным электрическим полем, кратковременном освещении или при быстром изменении температуры образца показали, что в основном этот заряд является зарядом медленных поверхностных состояний. Зависимость знака поверхностного заряда от состава газового окружения и величины заряда — от парциального давления активной компоненты среды как будто бы явно свидетельствовали об адсорбционной природе основной части медленных поверхностных состояний.

В дальнейшем это предположение получило дополнительное подтверждение, когда в целом ряде работ было установлено отсутствие медленных состояний на атомарно-чистой поверхности образцов, а также образцах, находящихся в вакууме порядка $10^{-9} \div 10^{-10}$ *тор*.

Электронная теория адсорбции газов на поверхности полупроводников активно разрабатывалась последнее время главным образом в связи с исследованиями в области катализа.

Физические представления этой теории и основанные на них количественные расчеты подробно изложены в монографии Ф. Ф. Волькенштейна [M2] — одного из основных создателей этой теории. Поскольку представления и расчеты, относящиеся к интересующему нас случаю зарядки медленных поверхностных состояний, подробно изложены в этой монографии, мы ограничимся лишь кратким изложением основных результатов теории и адресуем читателей, интересующихся их обоснованием, к первоисточнику.

Согласно представлениям современной электронной теории адсорбции, основная часть адсорбированных на поверхности частиц (атомов или молекул) удерживается на ней силами так называемой «слабой» хемосорбции. Природа и плотность этого адсорбционного покрытия

зависят, разумеется, от состава газовой среды и парциального давления ее компонент, а также, в известной мере, от характера поверхностной обработки, определяющей состав и структуру защитной пленки на поверхности образца. За счет электронных процессов взаимодействия части адсорбированных частиц с электронами или дырками кристаллической решетки полупроводника хемосорбционная связь становится «прочной», а эти частицы приобретают отрицательный или положительный заряд, который в нашей трактовке и должен рассматриваться в качестве заряда медленных поверхностных состояний. Общее количество поверхностных состояний, которые в равновесных условиях окажутся заряженными, т. е., иначе говоря, полный поверхностный заряд медленных состояний должен зависеть, разумеется, и от положения уровня Ферми как в объеме, так и на поверхности полупроводника. Различие их положений в объеме и на поверхности по отношению, например, к верху валентной зоны и соответствующее различие поверхностных и объемных концентраций носителей заряда являются тем фактором, который должен приводить к ограничению роста поверхностного заряда данного знака. Это утверждение с очевидностью следует из приведенного нами в §§ 2 и 3 решения уравнения Пуассона в приповерхностной области пространственного заряда, результатом которого было возникновение приповерхностного потенциального барьера для носителей заряда того знака, которые связываются на поверхностных состояниях.

Очевидно, что предельный поверхностный заряд, соответствующий данному состоянию газовой среды, может быть рассчитан, исходя из условия равенства потока электронов (или дырок) из объема полупроводника на поверхностные состояния I_1 и обратного потока из поверхностных состояний в полупроводник I_2 (рис. 21.1). Величина первого потока регулируется приповерхностным потенциальным барьером, т. е. его высотой и шириной, которые по известным формулам определяют вероятности надбарьерного прохождения носителей заряда или туннелирования сквозь барьер. Какой бы из этих двух механизмов перехода носителей заряда на поверх-

ность не преобладал, поток носителей заряда I_1 будет уменьшаться с ростом поверхностного заряда, т. е. концентрации заполненных электронами (или дырками) поверхностных состояний. Обратный поток I_2, наоборот, будет расти с ростом поверхностного заряда, так как он пропорционален концентрации заполненных поверхностных состояний и, кроме нее, зависит только от характера распределения энергетических уровней поверхностных состояний, но не от параметров потенциального барьера в приповерхностной области полупроводника.

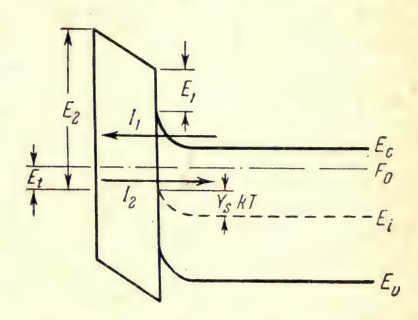


Рис. 21.1. Схема поверхностного потенциального барьера и условий протекания токов зарядки и разрядки медленных поверхностных состояний.

В действительности расчет равновесного заряда медленных поверхностных состояний осложняется еще рядом существенных факторов. Наиболее важными из них являются следующие: взаимное влияние адсорбированных частиц различной природы, вследствие чего рост концентрации заряженных частиц с одним знаком заряда стимулирует зарядку частиц с обратным знаком заряда; влияние поверхностных состояний неадсорбционной природы на зарядку адсорбционных поверхностных состояний; и, наконец, весьма существенное влияние на ход всего процесса зарядки адсорбированных частиц должно оказывать то обстоятельство, что последние находятся не на самой поверхности полупроводника, а на внешней поверхности или внутри покрывающей полупроводник защитной пленки. Корректный учет всех этих факторов сильно осложняет расчет абсолютной величины заряда медленных поверхностных состояний, которая, согласно этим представлениям, должна являться алгебраической суммой зарядов поверхностных состояний разного типа.

Большой интерес и практическую важность имеет вопрос о релаксации заряда медленных состояний в

результате изменения, тем или иным способом, концентрации носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника. Выше уже упоминалось об экспериментальном факте наблюдения медленной релаксации поверхностного заряда при воздействии поперечным электрическим полем, освещении или изменении температуры образца.

С точки зрения изложенных выше представлений о процессе зарядки адсорбционных поверхностных состояний ясна общая природа всех этих явлений. Она заключается в изменении концентрации носителей заряда (электронов и дырок) в приповерхностной области полупроводника и обусловленным этим изменением процессе дополнительной зарядки или разрядки адсорбционных поверхностных состояний. Очевидно, что детальный расчет этого релаксационного процесса в общем случае представляет очень большие трудности.

Математическая сложность задачи о кинетике процесса захвата носителей заряда на поверхностные состояния, отмечавшаяся в § 7, усугубляется здесь спецификой адсорбционной природы медленных поверхностных состояний. Это означает, что во внимание должны быть приняты и такие упоминавшиеся выше факторы, как непостоянство концентрации адсорбционных состояний в ходе их зарядки, влияние неадсорбционных поверхностных состояний на процесс зарядки и, наконец, специфика расположения адсорбционных состояний на поверхности или внутри защитной пленки, а не на самой поверхности полупроводника.

Следует отметить, что в ряде работ медленность релаксации процесса зарядки адсорбционных поверхностных состояний непосредственно связывалась с особенностью их расположения, и наряду с термином «медленные» состояния использовался термин «внешние» поверхностные состояния, в отличие от «быстрых» или «внутренних» поверхностных состояний. Результаты экспериментов, описанных в § 20, показывают, что существование медленных поверхностных состояний действительно связано с наличием защитной диэлектрической пленки и при адсорбции, например, кислорода на атомарно-чистую поверхность германия медленные со-

стояния сначала отсутствуют и возникают только после образования более чем одного монослоя адсорбированного кислорода. Исследования процесса релаксации при наличии относительно толстых пленок показали, что время релаксации растет с ростом толщины окисной пленки [189].

Первые расчеты релаксационного процесса зарядки медленных состояний исходят из двух различных моделей.

В первой из них, разработанной С. Моррисоном [190, M21], предполагалось, что поверхность является однородной, а в качестве фактора, определяющего время релаксации, принималась зависимость приповерхностного потенциального барьера от изменения поверхностного заряда. Если в образце, энергетическая схема поверхности которого была изображена на рис. 21.1, индуцировать некоторое количество электронов Δn, то приповерхностный потенциальный барьер Y_{S0} изменится на величину ΔY_S. Соответственно должен измениться и поток электронов I_1 на поверхностные состояния. Обратный поток I_2 не изменится, так как не изменился определяющий его барьер E_2. При малых величинах индуцированного заряда можно считать в первом приближении, что изменение высоты потенциального барьера ΔY_S пропорционально индуцированному заряду $q\Delta n$. Тогда

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = I_2(1 - e^{\alpha \Delta n}). \qquad (21.1)$$

Здесь поток I_2 пропорционален $\exp(-E_2 + E_t)$, а $\alpha\Delta n = \Delta Y_S$, причем α представляет собой величину, обратно пропорциональную емкости поверхностных состояний. Таким образом, второй член представляет собой поток электронов I_1, переходящих на поверхностные состояния из объема полупроводника. Интегрирование уравнения (21.1) дает:

$$1 - e^{-\alpha \Delta n} = A_0 e^{-\gamma t}, \qquad (21.2)$$

где $\gamma = \alpha I_2$ — постоянная спада.

Из полученного решения следует, что только при $\alpha\Delta n \ll 1$ релаксация будет иметь экспоненциальный характер. При больших значениях $\alpha\Delta n$ спад будет неэкспоненциальным, причем кривые релаксации будут резко

асимметричны в зависимости от знака Δn. Оба последних заключения теории качественно соответствуют экспериментальным фактам, тогда как предсказываемая

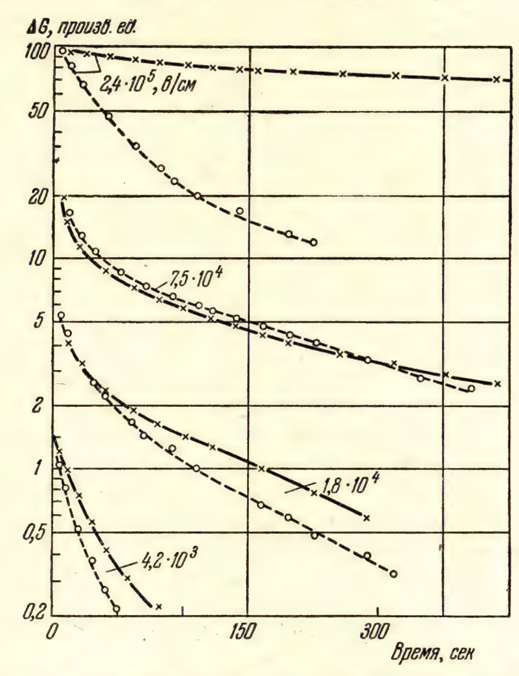


Рис. 21.2. Медленная релаксация поверхностной проводимости после включения (кривые с кружочками) или выключения (кривые с крестиками) поперечного поля различной напряженности, соответствующего индукции отрицательного заряда в образец германия электронной проводимости (13 *ом·см*). Цифры на кривых указывают напряженность поля, температура комнатная.

при малых возмущениях экспоненциальная релаксация не всегда наблюдается для медленных состояний. Это видно, например, из данных С. Моррисона [190], приведенных на рис. 21.2, где показана релаксация изменения проводимости, вызванная воздействием постоянного поля различной напряженности на поверхность с резко выраженным слоем обогащения на образце электронной проводимости. Хорошо видна асимметрия релаксацион-

ных кривых включения и выключения, тем бо́льшая, чем выше напряженность поля, а, следовательно, и концентрация индуцированного заряда. Характер всех кривых явно не соответствует экспоненциальному закону релаксации. На рис. 21.3 приведены, взятые из той же

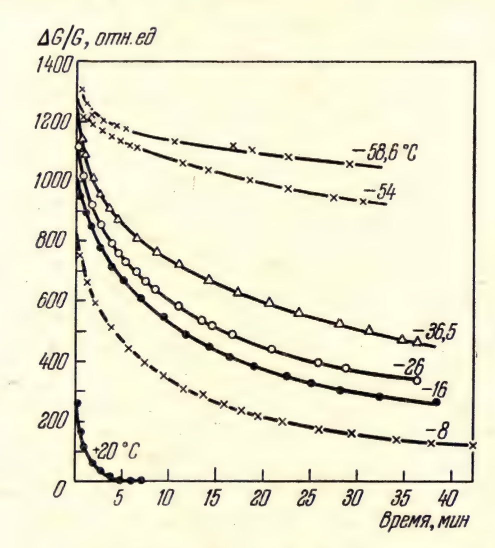


Рис. 21.3. Медленная релаксация поверхностной проводимости при разных температурах.

работы [190], типичные релаксационные кривые при пониженных температурах. Ясно видно резкое замедление релаксационного процесса при понижении температуры. Сопоставляя этим кривым теоретическое выражение (21.2), Моррисон показал, что постоянная спада γ может быть выражена в виде $B\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, где E порядка 0,5 *эв* и имеет физический смысл высоты потенциального барьера по отношению к уровню Ферми.

Уравнения (21.1) и (21.2) хорошо описывают, даже в количественном отношении, асимметрию кривых зарядки и разрядки, показанную на рис. 21.2. При больших отрицательных Δn, согласно (21.1), имеем $d(\Delta n)/dt \approx I_2$ в начальный период спада, и I_2 может

быть определено по кривым «медленного» спада (при выключении напряжения) при $t = 0$. Если Δn велико и положительно, то $d(\Delta n)/dt \approx I_2 e^{\alpha \Delta n}$ и спад должен быть относительно быстрым.

В момент времени $t = 0$ уравнение (21.2) дает:

$$1 - e^{-\alpha \Delta n_0} = A_0, \tag{21.3}$$

и так как Δn_0 велико и положительно, то $A_0 \approx 1$.

В области больших времен Δn становится достаточно малым для того, чтобы $\alpha \Delta n$ было бы много меньше единицы, и при этом $(t \to \infty)$ кривая «быстрого» спада принимает простой вид

$$\alpha \Delta n = e^{-\gamma t} \tag{21.4}$$

вне зависимости от начальной величины Δn_0. Это и наблюдается на кривых «быстрого» спада при напряженностях поля, превышающих 10^5 *в/см*. При этом кривые «быстрого» спада в области больших времен становятся практически линейными и близкими друг к другу так, что их экстраполяция к моменту времени $t = 0$ дает один и тот же отрезок на оси ординат, равный, согласно уравнению (21.4), величине $1/\alpha$. Наконец, величина γ может быть определена по постоянной времени при условии $\alpha \Delta n \ll 1$, т. е. в области больших времен, для любой кривой, за исключением кривых спада, соответствующих выключению поля при больших напряжениях.

Используя эти методы для оценок величин I_2, α и γ, С. Моррисон нашел, что в произвольных единицах рис. 21.2 они соответственно равны: $I_2 = 0{,}22$, $\alpha = 0{,}033$ и $\gamma = 0{,}005$. Согласно теории, $\gamma = \alpha I_2$, что хорошо согласуется с экспериментально найденными значениями.

Несмотря на такой успех теории, базирующейся на модели однородной поверхности и предположении об определяющей роли потенциального барьера в переходе носителей заряда на медленные поверхностные состояния, необходимо отметить, что теория имеет весьма многочисленные и принципиальные ограничения.

Прежде всего, использованная в теории линейность связи между изменением заряда медленных поверхностных состояний и изменением проводимости образца, фактически наблюдаемым в эксперименте, реализуется

только при вполне определенных состояниях поверхности, далеких от области минимума поверхностной проводимости. Вблизи последнего эта связь имеет резко нелинейный характер (см. § 5), что существенно усложнит математическую сторону теории. В экспериментах С. Моррисона необходимое состояние поверхности с высокой электронной проводимостью достигалось предварительным ее окислением и помещением образца в атмосферу гелия с 50%-ной относительной влажностью.

Далее, как это следовало из сопоставления теории с экспериментом, количественное согласие наблюдалось только при больших отклонениях от равновесия, т. е. при больших величинах индуцированного заряда. При малых его величинах теория предсказывает экспоненциальный закон релаксации, который весьма редко наблюдается на опыте.

В многочисленных экспериментах рядом авторов были получены кривые релаксации, которые более или менее надежно можно было разделить на два, три и более экспоненциальных участка. Эти результаты наводили на мысль о гетерогенности поверхности [191], вследствие которой релаксационные процессы на разных участках поверхности идут с различной скоростью. Это предположение позволило объяснить не только неэкспоненциальность спада при любых величинах возмущения, но и отсутствие гармоник в выходном сигнале при приложении синусоидального низкочастотного поперечного поля.

Последнее обстоятельство было трудно объяснить с точки зрения первой теории, учитывая неэкспоненциальный характер релаксации. Если же предполагать, что поверхность состоит из различных участков, для каждого из которых релаксация имеет экспоненциальный характер, но со своей постоянной времени, то захваченный на этом участке заряд будет изменяться синусоидально при синусоидальном поперечном поле. Расчеты авторов гетерогенной теории поверхности Р. Кингстона и А. Маквортера [191] привели к заключению, что экспериментально наблюдаемое распределение постоянных спада $g(\tau)$ пропорционально τ^{-1} в интервале значений времен спада τ от 0,02 до 20 *сек.* Этот результат хорошо согласовался с наблюдениями спектра собственных шумов

образцов германия, который в этой области частот имеет распределение, обратно пропорциональное частоте. Таким образом, собственные шумы могли бы быть связаны с захватом носителей заряда на медленные поверхностные состояния.

Появление распределения постоянных времени захвата могло быть приписано вариациям толщины слоя диэлектрической пленки, отделяющей медленное поверхностное состояние от самой поверхности полупроводника. Если предполагать, что переход через эту пленку осуществляется туннельным механизмом, то легко видеть, что диапазон изменений постоянных времени может быть весьма широк. В случае толстых и достаточно сплошных пленок, туннелирование через которые становится невозможным, разброс постоянных времени может быть связан с вариациями высоты барьера, обусловленными дискретностью поверхностного заряда. Важным аргументом в пользу предположения об определяющей роли гетерогенности поверхности является, наконец, резкая зависимость релаксационных характеристик от состава газовой атмосферы, окружающей образец.

Надежно установлено, что релаксационный процесс протекает сравнительно медленно в вакууме или в сухих газовых средах и резко убыстряется при повышении влажности. Уменьшение времени релаксации при изменениях состава газовой среды в теории однородной поверхности может быть связано только с изменением природы адсорбированных частиц, т. е. с изменением энергетического положения уровня E_t и, возможно, концентрации поверхностных состояний, входящих в постоянную (точнее — слабо зависящую от индуцированного заряда) величину I_2.

При разумных предположениях о пределах изменений указанных факторов нельзя объяснить наблюдаемые на опыте изменения постоянных времени релаксации на несколько порядков величины. В то же время в теории гетерогенной поверхности такое резкое изменение значений времени релаксации легко объяснимо, если учесть, что адсорбированная влага способна растворять пленку окисных соединений германия, что может привести к резкому уменьшению толщин этой диэлектриче-

ской пленки вплоть до таких, когда надбарьерный переход носителей заряда заменяется туннелированием сквозь пленку.

Исходя из представлений о гетерогенности поверхности, трактуют свои экспериментальные результаты М. С. Косман и И. И. Абкевич, которые исследовали релаксацию контактного потенциала германия и кремния после освещения [140]. Однако по их представлениям гетерогенность поверхности заключается в различии величин поверхностного заряда, а, следовательно, и поверхностного потенциала различных участков поверхности полупроводника. В этих исследованиях были получены данные, противоречащие предположению о пространственном распределении медленных центров захвата по толщине окисной пленки.

Важный вклад в исследования процессов медленной релаксации на германии и при умеренных напряженностях поперечного электрического поля внесли работы С. Коца. В ряде работ [192] ему удалось показать, что наблюдаемая при определенных условиях опыта медленная релаксация проводимости хорошо аппроксимируется эмпирической формулой следующего вида:

$$\Delta G = \Delta G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{0,6}. \tag{21.5}$$

Здесь ΔG_0 — начальное изменение проводимости, а τ не зависит от величины и полярности внешнего поля. Эксперименты проводились на образцах с ярко выраженной электронной проводимостью на поверхности и при значениях напряженности поперечного электрического поля, исключающих необходимость учета нелинейности связи между индуцированным зарядом и поверхностной проводимостью. На рис. 21.4 приведены экспериментальные данные, подтверждающие применимость соотношения (21.5) в широком интервале времен наблюдения. Постоянная времени τ экспоненциально зависит от температуры, как это следует из данных рис. 21.5, и может быть представлена соотношением:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right). \tag{21.6}$$

Предэкспоненциальный множитель и энергия активации в (21.6) резко зависят от парциального давления

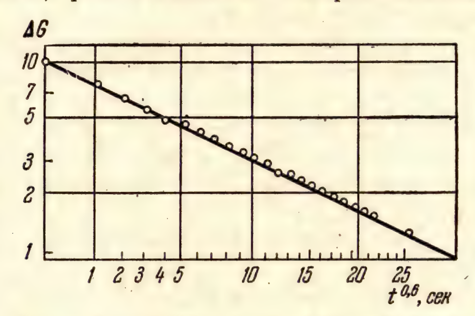


Рис. 21.4. Изменение поверхностной проводимости в зависимости от времени в секундах в степени 0,6 после включения поперечного поля напряженности около 10^4 *в/сек*. Одно деление по оси абсцисс соответствует 18 *сек*. Постоянная времени $\tau = 129$ *сек*.

паров воды. На рис. 21.6 и 21.7 показаны зависимости этих величин от давления воздуха, относительная влажность которого при атмосферном давлении соответствовала насыщению при 20° С. Согласно этим данным, энергия активации близка к 0,79 *эв* при малом давлении и уменьшается с ростом давления влажного воздуха, доходя практически до нуля при 300—400 *тор*.

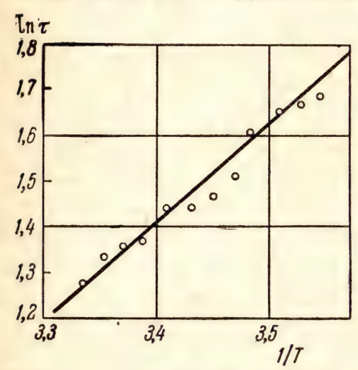


Рис. 21.5. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры.

Хотя предэкспоненциальный множитель резко растет с повышением парциального давления паров воды, влияние уменьшения энергии активации оказывается определяющим. В результате время релаксации уменьшается с ростом парциального давления паров воды, что отмечалось и ранее.

Сам вид эмпирического соотношения (21.5) свидетельствует о важной роли диффузионного процесса в

явлении медленной релаксации. Действительно, разложение экспоненты в ряд дает для малых значений аргумента закон релаксации в виде:

$$\Delta G = \Delta G_0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{0,6} \right], \qquad (21.7)$$

весьма близком к диффузионному:

$$\Delta G = \Delta G_0 \left[1 - \left(\frac{D_{\text{ок}} t}{x^2} \right)^{0,5} \right], \qquad (21.8)$$

где x — толщина окисной пленки, а $D_{\text{ок}}$ — эффективный коэффициент диффузии носителей заряда в пленке окисных соединений на поверхности германия. Формула же

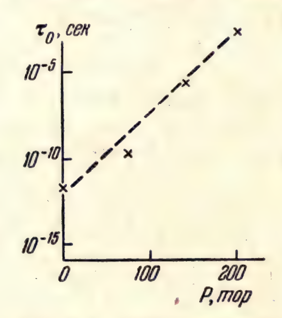


Рис. 21.6. Зависимость предэкспоненциального множителя τ_0 от давления влажного воздуха.

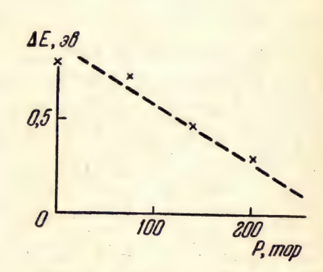


Рис. 21.7. Зависимость энергии активации от давления влажного воздуха.

(21.8) непосредственно следует из предположения, что носители заряда диффундируют из полупроводника в слой окисных соединений.

Предположение об определяющей роли диффузии носителей заряда в окисном слое [192] позволяет качественно понять характер зависимостей релаксационного времени от исследовавшихся факторов. Так, экспоненциальная температурная зависимость времени релаксации представляет собой температурную зависимость величины, обратной коэффициенту диффузии. Резкая зависимость предэкспоненциального множителя в (21.6) от увеличения влажности атмосферы описывает рост концентрации медленных поверхностных состояний,

обусловленный адсорбцией молекул воды окисным слоем. Наконец, уменьшение энергии активации в (21.6) с ростом влажности атмосферы связано с постоянным уменьшением роли диффузионного механизма, когда все большее количество молекул воды оказывается адсорбированным внутри окисного слоя, в непосредственной близости от самой поверхности полупроводника. При этом в игру могут вступать другие механизмы переноса заряда, такие как дрейф носителей заряда под влиянием поля в окисном слое и туннельные переходы.

В работе Г. Дорды [193] проанализирована вся совокупность этих процессов и показано, что в случае германия экспериментальные результаты могут быть удовлетворительно объяснены в предположении преобладания диффузионного механизма при малой влажности атмосферы и преобладания туннельного механизма в случае тонких окисных слоев и высокой влажности атмосферы. Оценка величины коэффициента диффузии электронов в окисном слое дает при комнатной температуре значение порядка 10^{-17} *см²/сек.*

Аналогичный анализ для случая кремния [194] свидетельствует, по мнению авторов, об определяющей роли в этом случае третьего механизма переноса — дрейфа под влиянием электрического поля в окисном слое. Основными аргументами в пользу этого заключения являются отсутствие температурной зависимости времени релаксации и существенная его зависимость от напряженности поперечного электрического поля. Сам перенос носителей заряда под воздействием электрического поля трактуется как последовательность перескоков электронов между равномерно распределенными по объему слоя окисла локальными состояниями. Оценка проводимости окисного слоя на кремнии дает при комнатной температуре величину порядка 10^{-17} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ во влажной атмосфере и примерно на порядок ниже в сухой.

С существенно иных позиций трактуется вопрос о природе медленной релаксации в работах О. Ёнтша [195]. Согласно его представлениям, медленными поверхностными состояниями на поверхности кремния являются хемосорбированные молекулы воды, связанные координационной связью с поверхностными атомами кремния.

Большие времена релаксационных процессов изменения заряда таких состояний обусловлены медленностью протекания реакций, обусловленных присутствием молекул воды на реальной поверхности кремния. К этим реакциям относятся: физическая адсорбция воды слоем окисных соединений; диффузия молекул воды внутри этого слоя и их адсорбция на активных центрах, в качестве которых в данной работе рассматриваются атомы кремния в образованиях типа ≡Si—O—Si≡; закрепление молекул воды на этих активных центрах координационной связью с возможной ее ионизацией путем отдачи электрона закрепленной молекулы воды решетке кремния; наконец, образование так называемых силанольных групп ≡Si—O—H, которым соответствуют поверхностные уровни, лежащие вне пределов запрещенной зоны на поверхности [6].

Соотношение между количеством силанольных групп и образований ≡Si—O—Si≡ может изменяться в зависимости от степени влажности атмосферы и температурной обработки поверхности. Установление равновесия между концентрациями этих двух образований соответствует наиболее медленному релаксационному процессу с постоянной времени, близкой к 6,4 часа. Расчет кинетики остальных поверхностных реакций с участием молекул воды позволяет выделить три другие постоянные времени, близкие к 70, 5 и 1 *мин*. Эти последние определяют релаксационный процесс изменения поверхностного заряда, поскольку они связаны с кинетикой процесов физической адсорбции воды пленкой окисла и активными центрами, а также с кинетикой образования координационно закрепленных молекул воды и ее десорбции. Кинетика ионизации связи координационно закрепленных молекул воды не рассматривается, поскольку этот процесс считается весьма быстрым.

Из сказанного ясно, что, в отличие от ранее изложенных представлений, в этих работах предполагается, что медленные поверхностные состояния расположены непосредственно на границе раздела полупроводника и слоя окисных соединений. В качестве основного аргумента в пользу этого предположения О. Ёнтш выдвигает замеченную им и другими исследователями [196, 197]

способность положительного поверхностного заряда дрейфовать в электрическом поле, приложенном вдоль поверхности полупроводника. Это означает, что заряженное положительно медленное поверхностное состояние не может быть расположено на внешней поверхности слоя окисных соединений или внутри слоя, так как в этом случае за счет кулоновского взаимодействия с электроном решетки имел бы место дрейф медленного состояния к поверхности полупроводника.

Предположение о том, что медленные поверхностные состояния расположены непосредственно на границе раздела полупроводник — слой окисных соединений, высказывалось и ранее автором настоящей монографии [198] на основании анализа других экспериментальных фактов, к обсуждению которых мы обратимся в следующем параграфе. Отметим, что это предположение не противоречит упоминавшемуся ранее факту отсутствия медленных поверхностных состояний на атомарно-чистой поверхности полупроводника, если принять, что их специфичность обусловлена малыми значениями эффективных сечений захвата, а не удаленностью от поверхности самого полупроводника.

Эта точка зрения получила в дальнейшем ряд прямых экспериментальных подтверждений. Одним из них является отмеченный в главе V факт возникновения медленных состояний при формировании первых монослоев адсорбированного кислорода на атомарно-чистой поверхности германия. Другое подтверждение этой идеи было получено в работе С. Н. Козлова и В. Ф. Киселева [176]. Эти авторы обнаружили, что эмпирическая формула (21.5) хорошо описывает медленную релаксацию в эффекте поля не только на окисленных образцах германия, но и на монокристаллах закиси меди, на поверхности которых не существует окисного слоя в виде отдельной фазы. Поскольку в обоих случаях адсорбция воды приводила к резкому убыстрению медленной релаксации, можно было думать, что адсорбированные молекулы воды могут непосредственно влиять на величины эффективных сечений захвата медленных поверхностных состояний. К вопросу о предполагаемом механизме такого влияния мы обратимся несколько позже.

Отметим, что в последних из рассмотренных работ определяющая роль в медленных релаксационных процессах приписывается адсорбции и возможной диффузии молекул воды в окисном слое на поверхности полупроводника.

В самое последнее время Ю. В. Федоровичем и В. А. Фогелем [179] была предпринята попытка рассмотрения поверхностных состояний как результата проявления единого процесса установления электронно-ионного равновесия в системе полупроводник — слой окисных соединений — атмосфера. При этом сам слой окисных соединений рассматривается в качестве коллоида с развитой пористой структурой, внутри которого находятся адсорбированные молекулы и ионы. Условие термодинамического равновесия всей системы в целом определяет степень диссоциации находящихся в окисле молекул и соотношения между концентрациями заряженных и нейтральных частиц, в первую очередь H^+, OH^-, H, OH, O_2 и H_2O. Протонная и гидроксильная системы способны перезаряжаться за счет электронного обмена с полупроводником, что приводит к нарушению электрической нейтральности окисла. Избыточный заряд в окисле трактуется в этой модели в качестве поверхностного заряда полупроводника.

Решая систему уравнений, описывающих обратимые процессы на границе раздела окисел — полупроводник, внутри окисла и на границе окисел — окружающая атмосфера, можно получить связь между поверхностным потенциалом полупроводника и термодинамическими параметрами основных компонентов окисла и атмосферы. Таким образом, задача о поверхностном потенциале и обусловливающем его поверхностном заряде решается до конца, во всяком случае, в принципе. Авторам рассматриваемой работы удалось показать, что выводы из такого рассмотрения позволяют объяснить газовый цикл Бардина — Брэттена и находятся в хорошем согласии с другими, описанными выше, экспериментальными наблюдениями.

Кинетика установления равновесия в различных конкретных условиях описывает релаксационные процессы на поверхности и, в первую очередь, процессы медленной

релаксации. Однако для количественного решения таких задач необходимы достоверные сведения о конкретной природе, термодинамических характеристиках и кинетике рассматриваемых реакций, которые в большинстве случаев отсутствуют в настоящее время.

Резюмируя, следует сказать, что основная ценность рассмотренной работы заключается в том, что ее результаты позволяют описать с единой точки зрения наиболее общие и характерные закономерности, управляющие поверхностным зарядом и его изменениями в результате различных внешних воздействий. Дальнейшая разработка изложенных представлений приведет, по-видимому, к возможности детальных количественных расчетов рассматриваемых в ней явлений.

Все изложенные работы использовали кинетические методы изучения медленных поверхностных состояний, главным образом релаксацию поверхностной проводимости. Эти и понятно, ибо, как отмечалось ранее, концентрации медленных поверхностных состояний весьма велики, так что даже при воздействии максимально больших поперечных электрических полей обычно имеет место практически полная экранировка объема полупроводника зарядом медленных поверхностных состояний. В тех же условиях, когда захват на медленные поверхностные состояния практически не проявляется (глубокий вакуум, пониженные температуры), их, разумеется, нельзя и исследовать.

В связи со сказанным нельзя не отметить ошибочность ряда работ [54, 52]; результаты их вошли и в книгу [M11], в которых определялся энергетический спектр медленных поверхностных состояний, исходя из предположения о квазиравновесности их заполнения. Суть методики, как она описана в рассматриваемых работах и книге, сводится к следующему. При воздействии прямоугольными импульсами поперечного электрического поля фиксируются не только квазиравновесные значения поверхностной проводимости, соответствующие завершению быстрого релаксационного процесса, но и, по сути дела, неравновесные значения поверхностной проводимости на определенном этапе процесса медленной релаксации (например, через 20—30 *сек* после включения поля).

В дальнейшем этим последним придается смысл квазиравновесных значений поверхностной проводимости, соответствующей захвату носителей заряда на часть медленных поверхностных состояний, и обычными методами обработки определяется их энергетический спектр.

Такая процедура была бы в какой-то мере законна, если бы кривые медленной релаксации имели четко выраженные участки квазиравновесности, т. е. иначе говоря, если бы постоянные времени разных экспонент, на которые в ряде случаев удается разложить кривые медленной релаксации, отличались друг от друга по порядку величины. Как неоднократно отмечалось выше, существование таких различий в значениях постоянных времени быстрой и медленной релаксации позволяет надежно отделять их друг от друга. Экспериментальные же кривые медленной релаксации либо вообще не делятся на разные участки, либо же имеют близкие значения постоянных времени, что само по себе говорит об условности такого разделения общей кривой.

Подводя итоги всему сказанному о поверхностном заряде медленных сотояний, необходимо подчеркнуть еще раз сложность происходящих при их участии электронных процессов. В значительной мере эта сложность обусловлена структурным несовершенством и непостоянством химического состава диэлектрических защитных пленок окисной природы. Можно думать, что по мере усовершенствования поверхностных обработок полупроводников, соответствующих образованию более совершенных диэлектрических защитных слоев и границ их раздела с полупроводником, роль медленных поверхностных состояний может быть уменьшена и даже, возможно, вообще сведена к нулю.

В заключение этого параграфа коротко остановимся на двух специфических эффектах, связанных с поверхностными состояниями, имеющими значения времен релаксации, промежуточные между временами быстрых и медленных состояний. В области комнатных температур это соответствует диапазону времен от единиц до сотен миллисекунд. Ранее, особенно в главе II при обсуждении методик исследования поверхностных процессов, неоднократно подчеркивалось, что наличие релаксационных

процессов с характеристическими временами, лежащими в этом диапазоне, практически исключает возможность использования всех квазистационарных методов измерений и представляет серьезную трудность при интерпретации результатов исследования релаксационных процессов. Получение достаточно надежных экспериментальных данных о поверхностных сотояниях оказалось возможным благодаря тому, что были разработаны методы создания и выявлены условия исследований реальной поверхности полупроводников, в первую очередь германия и в последнее время — кремния, при которых амплитуды таких релаксационных процесов удалось сделать достаточно малыми. Однако они все-таки, как правило, присутствуют на реальной поверхности, приводя к появлению упоминавшихся в предыдущих главах эффектов «накопления» и «прилипания». Физическая природа обоих этих эффектов, по сути дела, одинакова и заключается в захвате на поверхности избыточных носителей заряда, индуцируемых в образец поперечным полем при «накоплении» или светом в случае «прилипания». В результате такого захвата или, наоборот, выброса в зону проводимости или валентную зону изменяется полный поверхностный заряд, что и приводит к наблюдаемым в эксперименте изменениям поверхностной проводимости. Специфичность же этих явлений, которая и обусловливает необходимость их специального рассмотрения, заключается только в величинах времен релаксации процесса захвата, сравнимых с временами внешних воздействий.

На рис. 21.8 показано проявление эффекта накопления при измерениях на импульсном напряжении в зависимости от влажности атмосферы [49]. Видно, что в относительно сухой атмосфере (кривая *1*) происходит накопление положительного поверхностного заряда, приводящее к искажению крайней части правой ветви кривой эффекта поля. Появление ложного максимума на кривой эффекта поля обусловлено тем, что при воздействии импульсами поперечного поля, соответствующими большим положительным значениям индуцируемого заряда, накопленный «промежуточными» поверхностными состояниями заряд не успевает рассосаться за время сква-

жины, что связано с отмечавшейся выше асимметрией релаксационных процессов зарядки и разрядки поверхностных состояний. Много сильнее эффект накопления выражен в более влажной атмосфере (кривая *2*), где из-за его влияния вообще не удается достичь минимума проводимости.

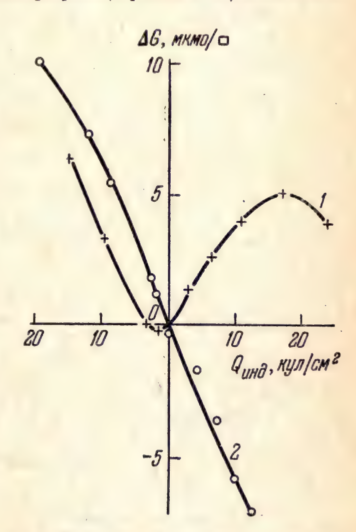


Рис. 21.8. Влияние накопления поверхностного заряда на измерения поверхностной проводимости по точкам при действии импульсным поперечным напряжением. Кривая *1* — измерения в сухом азоте, кривая *2* — в комнатном воздухе.

На рис. 21.9 видно проявление эффекта накопления на синусоидальном напряжении вследствие той же асимметрии процессов зарядки и разрядки «промежуточных» состояний за времена положительного и отрицательного полупериодов поперечного поля [50]. Поскольку кривые эффекта поля снимались здесь не по точкам, а на больших синусоидальных сигналах после относительно длительного и непрерывного их воздействия, эффект «накопления» достигал квазиравновесной величины. Соответственно, он проявлялся в изменении полного поверхностного заряда при нулевом мгновенном значении поперечного поля в зависимости от амплитуды последнего.

Из рисунков видно, что в атмосфере осушенного азота происходит накопление довольно значительного положительного поверхностного заряда. Вследствие этого минимум кривых, снятых при больших значениях амплитуд переменного поля, смещен вправо по отношению к его положению при меньших значениях амплитуды. В вакууме после прогрева, соответствующего десорбции части молекул воды, связанной на поверхности образца, наблюдается гораздо меньшее накопление отрицательного поверхностного заряда. Эти данные говорят о связи «промежуточных» поверхностных состояний с адсорбированными

на поверхности образца молекулами воды. Возможно, что и механизм накопления отрицательного поверхностного заряда заключается в принудительной десорбции остаточной воды под влиянием поперечного электрического поля.

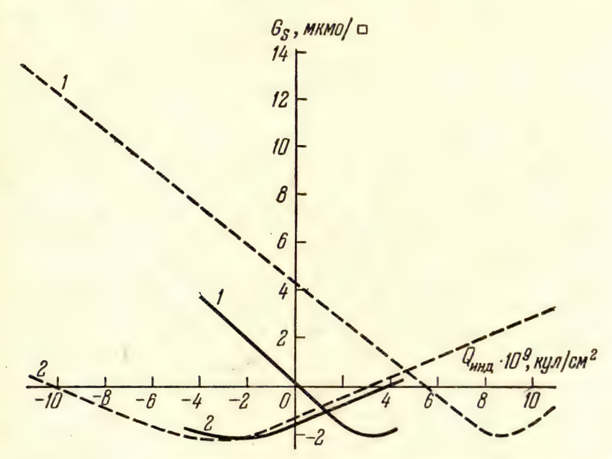


Рис. 21.9. Проявление эффекта накопления при измерении поверхностной проводимости на синусоидальном поперечном напряжении. Измерения в сухом азоте (кривые *1*) и в вакууме после прогрева (кривые *2*). Амплитуда поперечного напряжения 10 *в* (сплошные кривые) и 25 *в* (пунктирные кривые).

Эффект накопления подробно изучался в работах [200]. Там же была развита теория этого эффекта, основанная на предположении об перебросе электронов электрическим полем из медленных поверхностных состояний в зону проводимости полупроводника, позволяющая удовлетворительно объяснить экспериментальные данные по накоплению положительного поверхностного заряда.

У эффекта накопления есть одна существенная особенность, которая имеет особое значение при изучении поверхностных состояний методом эффекта поля. Как оказалось [50], накопление заряда в медленных и «промежуточных» поверхностных состояниях приводит к заметным изменениям концентраций быстрых, в том числе, и рекомбинационных поверхностных состояний. Этот результат мы в дальнейшем обсудим подробно, поэтому пока ограничимся указанием на его существование.

Вполне аналогичен рассмотренному и эффект «прилипания», заключающийся в захвате медленными или «промежуточными» поверхностными состояниями избыточных носителей заряда, возбужденных фотоактивным поглощением света. Более подробно о проявлениях «эффекта прилипания» и результатах его исследования будет сказано дальше в § 24, посвященном фотоэлектрическим поверхностным эффектам в полупроводниках.

§ 22. Энергетический спектр быстрых поверхностных состояний

Наиболее обширная и полная информация о характере энергетического спектра поверхностных состояний получена к настоящему времени *методом квазиравновесного эффекта поля.* Как отмечалось ранее, этим методом может изучаться распределение поверхностных состояний в средней части запрещенной зоны, составляющей примерно половину ее ширины для германия и кремния. Экспериментальные данные о квазиравновесном захвате носителей заряда на поверхностные состояния обладают высокой степенью надежности, так как, по сути дела, единственным допущением, используемым при их получении, является предположение о величинах подвижности носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда.

Как было показано в главе IV, предположение о диффузном характере рассеяния носителей заряда на поверхности достаточно хорошо оправдывается экспериментально, по крайней мере для реальной поверхности германия. Кроме того, в случае не слишком больших абсолютных значений поверхностного электростатического потенциала, различия экспериментально полученных значений подвижности носителей заряда в приповерхностном слое и в объеме полупроводника не столь уж велики. Отсюда следует, что даже если вообще не вводить поправок на поверхностное рассеяние, как это делалось в некоторых ранних исследованиях, вносимые при этом в экспериментальные данные о захвате искажения не будут иметь особо принципиального значения, во всяком случае, пока захват не слишком мал.

Типичные кривые захвата приведены на рис. 22.1. Как видно из рисунка, эти кривые имеют весьма мало общего с элементарной кривой заполнения Ферми для дискретного поверхностного уровня, которая рассматривалась нами в § 6. В то же время эти кривые могут

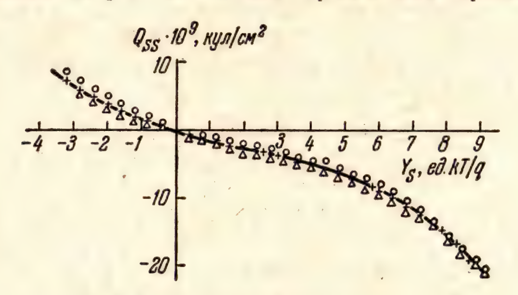


Рис. 22.1. Зависимость заряда, захваченного быстрыми поверхностными состояниями, от Y_S. Приведены данные для трех разных образцов при одинаковых условиях обработки их поверхности (травление в H_2O_2).

быть вполне удовлетворительно аппроксимированы в предположении о непрерывном спектре поверхностных состояний.

Соотношения (6.73) и (6.71), полученные для захвата на поверхностные состояния, концентрации которых экспоненциально растут по мере приближения их энергетического положения к краям валентной зоны и зоны проводимости, дают теоретические кривые, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Хотя это обстоятельство было впервые отмечено еще в одной из первых работ по исследованию поверхностных электронных процессов [36], ему на протяжении многих лет не придавалось должного значения. Как будет видно из дальнейшего, данные о поверхностной рекомбинации, а также результаты исследования релаксации проводимости при воздействии прямоугольных импульсов поперечного напряжения как будто бы однозначно свидетельствовали об участии в этих процессах дискретных поверхностных уровней. Для согласования этих результатов с данными квазиравновесного эффекта поля необходимо было предположить, что и в квазирав-

новесных кривых захвата имеются участки, связанные с захватом на дискретные поверхностные уровни. Основной трудностью при выделении этих участков являлось отсутствие особенностей на экспериментальных кривых захвата, тогда как элементарная кривая заполнения дискретного уровня имеет точку перегиба при значении поверхностного потенциала $\varphi_S = \varepsilon_T/q$ (см. § 6). Практически во всех работах, выполненных до последнего времени (см. [M11, M12, M13]), эту трудность обходили, предполагая, что точка перегиба на кривой захвата маскируется «хвостом» кривой заполнения другого дискретного уровня, а точка перегиба от этого второго уровня — «хвостом» кривой заполнения следующего и т. д. Иначе говоря, предполагалось, что кривая захвата представляет собой результат сложения нескольких элементарных кривых заполнения для дискретных поверхностных уровней, расположенных на относительно небольших энергетических расстояниях друг от друга (не более 3—4 kT при комнатной температуре), так что соседние кривые перекрываются.

При использовании этого предположения достаточно было знать энергетическое положение одного дискретного уровня, для того чтобы подбором определить энергетические положения и концентрации всех других, существование которых необходимо для аппроксимации всей экспериментальной кривой захвата. Поскольку при этом подборе можно было варьировать только два параметра каждой группы уровней — их концентрацию и энергетическое положение, то, при резком различии вида элементарной функции Ферми и экспериментальной кривой захвата, подбор осуществлялся более или менее однозначно. Необходимо, правда, отметить, что эта однозначность достигалась за счет использования двух дополнительных предположений: о минимальности количества дискретных уровней, позволяющей аппроксимировать экспериментальную кривую, и о близости наклона экспериментальной кривой в точке $q\varphi_S = \varepsilon_{ti}$ к $^1/_4 qN_{ti}$.

Последнее предположение означает, что влияние соседних элементарных кривых заполнения предполагалось достаточным для объяснения отсутствия точек перегиба на экспериментальной кривой, но не искажающим

заметно наклон кривой в точке $q\varphi_S = \varepsilon_{ti}$. Энергетическое положение первого дискретного уровня, с которого начиналась аппроксимация кривой захвата, определялось из одновременно полученной из экспериментальной кривой зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала. Предположение, что соответствующий участок кривой захвата целиком определяется захватом на рекомбинационные поверхностные уровни, позволяло определить концентрацию последних и построить первую элементарную кривую, которая давала отправную точку для дальнейшего подбора.

Обработка экспериментальных кривых захвата описанным способом давала довольно близкие результаты даже при разных видах обработки поверхности германия. Это сходство результатов свидетельствовало о близости формы экспериментальных кривых захвата, полученных разными исследователями и, кроме того, было обусловлено хорошей повторяемостью энергетического положения рекомбинационного уровня. Сами по себе результаты сводились к выделению четырех групп дискретных уровней, с концентрациями порядка 10^{10} — 10^{11} *см*$^{-2}$, причем концентрации групп уровней, более удаленных от середины запрещенной зоны на поверхности, оказывались примерно на порядок выше. В качестве примера в таблице 22.1 приведены результаты такой обработки экспериментальных данных для одного из типичных образцов германия, из которых следует, что одна и та же эффективная система из четырех уровней пригодна для интерпретации кривых захвата, измеренных при разных температурах и двух разных состояниях поверхности образца. Изменение состояния поверхности осуществлялось прогревом образца в вакууме. При этом изменяются только концентрации уровней эффективной системы, причем особенно значительно изменения соответствуют влиянию прогрева образца в вакууме.

Из сказанного ранее очевидно, что несмотря на доказанную этими экспериментами универсальность полученной системы уровней, ее нужно рассматривать только в качестве эффективной системы, позволяющей удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные результаты. Большое количество априорных, отнюдь не

Таблица 22.1

Температурная зависимость концентраций поверхностных центров эффективной системы. Энергетические положения уровней системы:

$\varepsilon_{t1} = -0{,}025$ *эв*, $\varepsilon_{t2} = +0{,}09$ *эв*, $\varepsilon_{t3} = -0{,}13$ *эв*, $\varepsilon_{t4} = +0{,}21$ *эв*

T, °K	До прогрева				После прогрева в вакууме при 150° C			
	$N_{t1}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t2}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t3}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t4}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t1}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t2}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t3}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$	$N_{t4}\cdot 10^{-10}$, $см^{-2}$
250	2,1	2,9	8,4	11,5	4,5	9	14	46,3
257	2,8	3,1	9,8	29,4	8,3	8	13,9	81
263	2,8	3,4	11,5	31,6	4,8	7	14,3	73
274	3	4,7	13,7	45	4,5	12,4	15,5	—
286	3,9	7,5	14,3	35	5,9	14	15,5	—
300	4	7,5	18	43	7,2	15	25	—
315	2,5	8,8	20	—	7,7	18	35	—
328	3,5	10,7	36,5	—	6	21	40	—

очевидных предположений, использованных при получении этой системы, безусловно, нуждаются в экспериментальной проверке, без которой нельзя утверждать, что дискретные поверхностные уровни существуют в действительности.

Следует отметить, что в ряде оригинальных статей, обзоров и даже книг [М11, М12] это обстоятельство не подчеркивается должным образом, так что приводимые в них данные об энергетических положениях и концентрациях дискретных поверхностных уровней могут восприниматься читателем в качестве надежно установленных реальных величин.

Одним из методов проверки использованных предположений может являться исследование температурной зависимости захвата. Прежде всего, можно проверить внутреннюю непротиворечивость предположений, использованных при получении, например, данных таблицы 22.1. В основу метода получения этих данных было положено предположение об отсутствии температурной зависимости энергетических положений уровней системы. Это предположение может быть проверено путем анализа температурной зависимости величины заряда, захваченного

на каждом уровне. Действительно, при данном значении энергетического положения уровня ε_t, можно выбрать такое значение поверхностного потенциала:

$$q\varphi_S = kT\,(Y_S - \ln\lambda),$$

одинаковое при всех температурах, при котором заполнение данного уровня будет определяться функцией Больцмана, т. е. будет экспоненциально зависеть от температуры. Для этого необходимо, чтобы аргумент функции заполнения Ферми

$$Q_{SS} = \frac{qN_t}{1 + \exp\left(\dfrac{\varepsilon_t - q\varphi_S}{kT}\right)} \qquad (22.1)$$

отвечал условию $(\varepsilon_t - q\varphi_S/kT) \gtrsim 2{,}3$, так что пренебрежение единицей в знаменателе соответствует ошибке, не превышающей 10%.

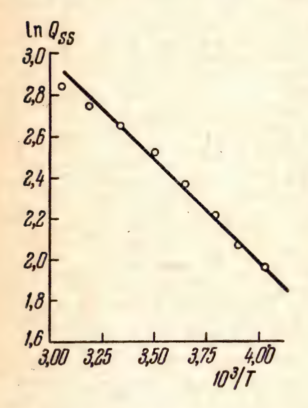


Рис. 22.2. Температурная зависимость заполнения дискретного поверхностного уровня эффективной системы.

Поскольку уровни эффективной системы расположены на достаточно больших энергетических расстояниях друг от друга, можно выбрать такое значение поверхностного потенциала $q\varphi_S/kT$, которое, удовлетворяя этому условию, одновременно соответствовало бы практической неизменности заполнения других уровней при изменении температуры. Тогда изменения величины полного поверхностного заряда с температурой будут складываться только из изменения заполнения данного уровня и возможного изменения заряда медленных поверхностных состояний. Это последнее можно определить непосредственно уже описанным в предыдущем параграфе методом по изменению полного поверхностного заряда при нулевых мгновенных значениях поперечного электрического поля. Рассчитанные таким способом величины поверхностного заряда, захваченного на данном уровне, известные с точностью до произвольной константы, одинаковой при всех температурах, должны

экспоненциально зависеть от температуры, если само энергетическое положение уровня от температуры не зависит. На рис. 22.2 приведена такая температурная зависимость заряда, захваченного на уровень $\varepsilon_{t2} = +0,09$ *эв*. Видно, что точки вполне удовлетворительно ложатся на прямую, наклон которой хорошо согласуется с энергетическим положением этого уровня. Подобные же результаты были получены и для уровня $\varepsilon_{t1} = -0,025$ *эв*, но в этом случае наклон прямой давал несколько большую величину, равную —0,04 *эв*.

Следует подчеркнуть, что результаты этих расчетов подтверждают исходное предположение об отсутствии температурной зависимости энергетических положений поверхностных уровней, но не могут рассматриваться в качестве доказательства их дискретности. Такое доказательство можно было бы рассчитывать получить, проводя непосредственный анализ формы кривых захвата, полученных при относительно низких температурах.

Дело в том, что диапазон основного изменения функции заполнения Ферми, как это непосредственно следует из выражения (22.1), определяется количеством единиц kT и, следовательно, линейно уменьшается с температурой. Соответственно, разрешение отдельных элементарных кривых заполнения, из которых складывается, согласно рассматриваемому предположению, экспериментальная кривая захвата, должно существенно возрастать при понижении температуры. На рис. 22.3 приведена часть экспериментальных кривых, полученных на образце после прогрева в вакууме, обработка которых проводилась для получения данных таблицы 22.1. Как видно, никаких дополнительных точек перегиба, кроме постоянно имеющейся в центре симметрии кривой, не наблюдается даже при самой низкой температуре эксперимента, равной 249° К. Впоследствии, как будет описано далее, удалось достигнуть еще более низких температур, однако и здесь, кривые захвата на германии оставались гладкими, без четко выраженных точек перегиба. Этот результат является первым серьезным свидетельством неадекватности действительности модели четырех групп дискретных поверхностных уровней. Действительно, нетрудно убедиться, что при доказанном

ранее отсутствии температурной зависимости энергетических положений уровней, их система должна бы достаточно четко разрешаться при наиболее низких температурах измерений.

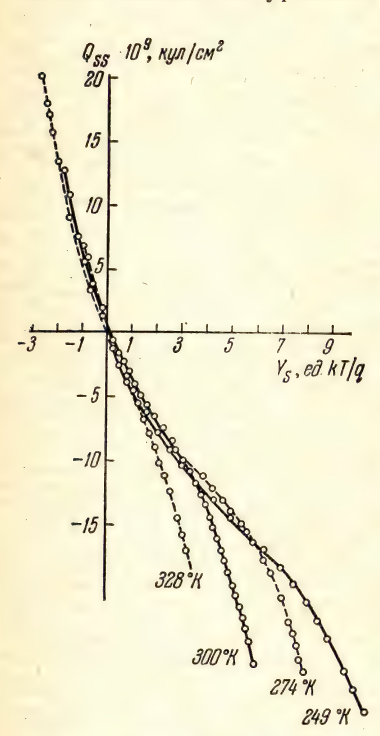


Рис. 22.3. Кривые захвата, измеренные при разных температурах.

Значительно большую чувствительность к характеру энергетического спектра центров захвата должны иметь измерения величины, по сути дела, дифференциальной по отношению к рассмотренным кривым захвата — так называемой подвижности эффекта поля. Как указывалось ранее, эта величина, по определению, есть производная от поверхностной проводимости по индуцированному заряду $\mu_{э.\,п} = \partial G_S/\partial Q_{инд}$, измеряемая методом эффекта поля на малом сигнале в рабочей точке, задаваемой постоянным поперечным электрическим полем. В отсутствие захвата она была бы равна поверхностной подвижности носителей заряда, а при его наличии — тем меньше этой последней, чем сильнее выражен захват носителей заряда при данном значении поверхностного потенциала. Как и всякая дифференциальная величина, подвижность эффекта поля должна быть весьма чувствительна к особым точкам интегральной кривой, т. е. кривой захвата.

В работе [205] предложен метод построения таких дифференциальных кривых захвата по измеренной величине $\mu_{э.\,п}$. Приведенные в этой работе и воспроизведенные в книге [M11] результаты такой обработки экспериментальных данных показаны таким образом, что они

якобы свидетельствуют о наличии слабо выраженных особенностей на дифференциальных кривых (рис. 22.4, воспроизводящий в наших обозначениях рис. 6.16 книги [M11]). На самом деле, легко видеть, что для проведения результирующих кривых так, как это сделано на рис. 22.4, нет особых оснований. Действительные кривые

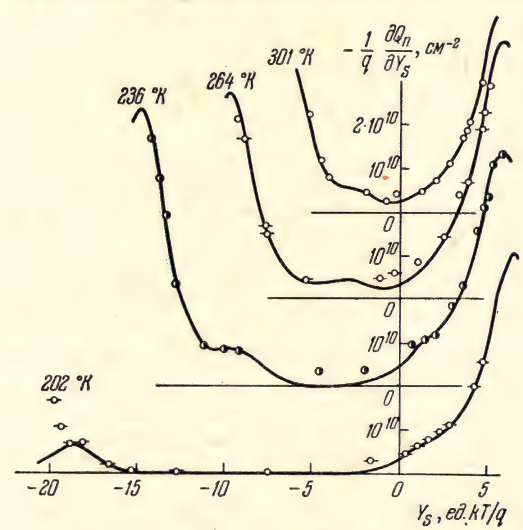


Рис. 22.4. Дифференциальные кривые захвата при разных температурах, построенные по результатам измерения подвижности эффекта поля.

являются гладкими, что становится совсем очевидным, если учесть погрешности измерений. Следует отметить, что такой же произвол в подчеркивании значимости одних экспериментальных точек, при игнорировании других, нередко наблюдается и при интерпретации интегральных кривых захвата. Примером может служить рис. 22.5, воспроизводящий интерпретацию такой кривой в работе [202].

В то же время на кривых захвата в случае кремния как будто бы действительно наблюдаются особенности, превышающие погрешности измерений, особенно дифференциальным методом. Однако результатов детальных исследований таких особенностей, в частности степени

закономерности их поведения при изменении температуры и других внешних условий, до сих пор в литературе не опубликовано.

Специального упоминания заслуживают результаты исследования характера энергетического спектра поверхностных состояний, проведенные на особо чистых образцах германия [128]. Эти исследования, уже упоминавшиеся нами в главе IV, интересны с двух точек зрения.

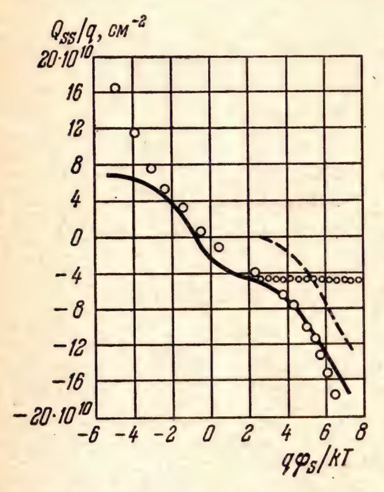


Рис. 22.5. Интегральная кривая захвата и ее интерпретация элементарными кривыми захвата на дискретные поверхностные уровни.

Во-первых, измерения поверхностной проводимости в зависимости от поперечного электрического поля проводились в них вместе с измерениями эффекта Холла, что давало возможность непосредственного определения эффективной поверхностной подвижности. Соответственно, при обработке экспериментальных данных, кривые захвата получались с использованием экспериментально найденных значений поверхностной подвижности, что полностью устраняло возможность искажений данных о захвате за счет неопределенности значений подвижности носителей заряда у поверхности.

Во-вторых, наряду с реальной поверхностью, полученной обычными методами механической обработки и травления, в этой работе исследовалась естественная поверхность роста кристалла из газовой фазы. Такая поверхность тоже, разумеется, является реальной, так как после прекращения процесса роста и соприкосновения кристалла с атмосферой происходило окисление его поверхности с образованием защитной пленки окисных соединений. Однако можно было рассчитывать, и опыт это полностью подтвердил, что такая реальная поверхность является более совершенной. На ней, в частности,

ни методами оптической, ни электронной микроскопии не удавалось заметить никакого рельефа, хотя разрешение последнего метода было ~ 10 Å. На рис. 22.6 светлыми кружками показаны экспериментальные данные по захвату носителей заряда поверхностными состояниями на естественной поверхности роста кристалла при различных температурах и аппроксимирующие их теоретические кривые. Последние были построены, исходя из рассмотренного нами в § 6 предположения о непрерывном распределении поверхностных состояний по их энергетическому расположению в запрещенной зоне на поверхности.

Суть этого предположения заключается в том, что в запрещенной зоне энергий на поверхности имеются две непрерывные системы уровней захвата, концентрации которых экспоненциально растут по мере приближения энергетического положения уровней к краям зоны проводимости и валентной зоны, соответственно:

$$N_{tA} = A\exp\left(a\frac{\varepsilon_t}{kT}\right), \quad N_{tD} = B\exp\left(-b\frac{\varepsilon_t}{kT}\right). \quad (22.2)$$

Здесь A и B, а также a и b — численные коэффициенты, характеризующие законы распределения, а ε_t, как обычно, — энергетическое положение уровня, отсчитываемое от середины запрещенной зоны на поверхности.

Зависимость заряда, захваченного каждой из систем, от поверхностного потенциала дается следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} Q_{SSA} &= -qAkT\frac{\pi}{\sin \pi a}\exp\left(a\frac{q\varphi_S}{kT}\right),\\ Q_{SSD} &= qBkT\frac{\pi}{\sin \pi b}\exp\left(-b\frac{q\varphi_S}{kT}\right). \end{aligned} \quad (22.3)$$

Последними выражениями и аппроксимировались экспериментально полученные кривые захвата рис. 22.6 путем подбора коэффициентов распределения для каждой из ветвей кривой. Как следует из рис. 22.6, все полученные экспериментально кривые захвата на естественной поверхности роста кристалла удается аппроксимировать с высокой точностью суммами выражений (22.3) во всем

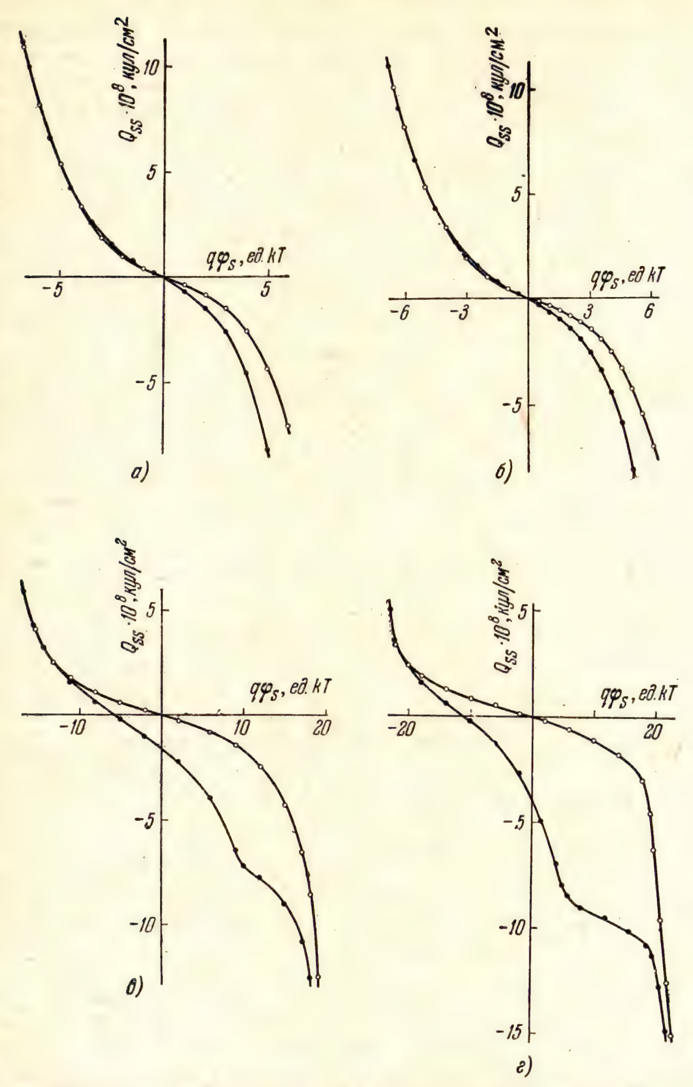


Рис. 22.6. Кривые захвата на естественной поверхности роста (светлые кружки) и на обработанной поверхности (темные кружки) кристалла германия. Температуры измерений: *а*) 295° К; *б*) 198° К; *в*) 150° К; *г*) 123° К.

диапазоне изменений поверхностного потенциала. Определенные при этом значения коэффициентов распределения показаны на рис. 22.7 и 22.8. При анализе этих данных необходимо иметь в виду следующее обстоятельство. Представление закона распределения поверхностных состояний по энергиям в виде соотношений (22.2),

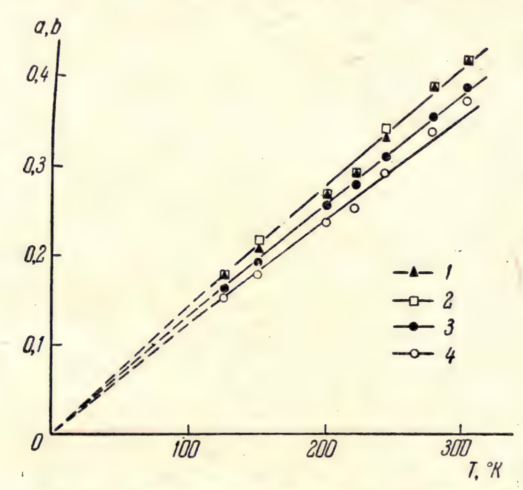


Рис. 22.7. Температурная зависимость показателей экспонент функций распределения поверхностных состояний по энергиям. Светлые значки соответствуют естественной поверхности роста, темные — обработанной поверхности. Кривые 1 и 2 — значения коэффициента b, кривые 3 и 4 — коэффициента a.

разумеется, не означает, что мы предполагаем определенную температурную зависимость самих этих распределений. Если такая зависимость действительно имеет место, она должна заключаться в температурной зависимости коэффициентов распределений A, B и a, b. Отсутствию температурной зависимости распределений состояний должно соответствовать постоянство коэффициентов A и B и линейная температурная зависимость коэффициентов a и b. Как видно из рис. 22.7, именно этот последний результат и получен с вполне удовлетворительной точностью при обработке экспериментальных данных по захвату носителей заряда при обоих состояниях поверхности роста кристалла германия.

Этот результат согласуется с упоминавшимися ранее данными об обработке экспериментальных кривых захвата в предположении о дискретных поверхностных уровнях, а также соответствует общим теоретическим представлениям об энергетических положениях уровней, как собственных значений уравнения Шредингера, которые не должны зависеть от температуры. Появление

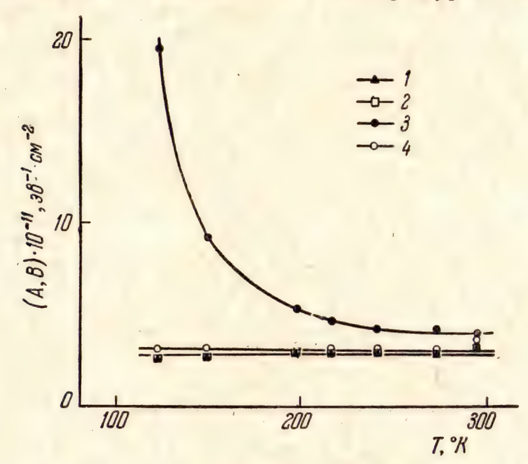


Рис. 22.8. Температурная зависимость предэкспоненциальных множителей функций распределения. *1* и *2* — коэффициенты *B*, *3* и *4* — коэффициенты *A*.

такой температурной зависимости возможно только за счет влияния вторичных факторов.

Данные рис. 22.8 свидетельствуют о независимости от температуры предэкспоненциальных множителей в законах распределения поверхностных состояний на естественной поверхности роста кристалла.

На рис. 22.6 приведены также экспериментальные данные о захвате носителей заряда на поверхности образцов, подвергавшейся механической обработке и последующему травлению, которая, таким образом, не отличается от обычно исследуемой поверхности германия.

Единственным отличием приведенных на рис. 22.6 данных от типичных, показанных на рис. 22.2, является отмечавшееся выше использование экспериментально по-

лученных значений эффективной подвижности носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда, а также распространение их в область более низких температур. Из сопоставления общего вида кривых захвата на обработанной и естественной поверхностях следует, что характер законов распределения поверхностных состояний по энергиям в обоих случаях одинаков. Количественная интерпретация кривых захвата на обработанной поверхности дает в законах распределения поверхностных состояний по энергиям значения параметров, весьма близкие к соответствующим величинам для естественной поверхности, особенно при не самых низких из обследованных температур. Это означает, что обработка поверхности и обусловленное ею появление рельефа, который, как отмечалось ранее, имеет характеристические размеры порядка долей микрона, не сказывается существенно на спектре поверхностных состояний при не слишком низких температурах.

Однако, как следует из сопоставления кривых захвата, полученных при 150 и 120° К, обработанной поверхности германия соответствует появление некоторых особенностей при этих температурах.

Во-первых, это появление характерного «плеча» в области больших положительных значений поверхностного электростатического потенциала, какие-либо намеки на которое отсутствовали при более высоких температурах.

Второй особенностью обработанной поверхности является монотонное возрастание с понижением температуры предэкспоненциального множителя A в законе распределения поверхностных уровней в верхней половине запрещенной зоны. При температурах до 150° К для вычисления этой величины использовалась вся нижняя половина кривой, а при 150 и 123° К — только части кривой до образования «плеча». Как видно из рис. 22.8, значения параметров A и B для естественной поверхности, а также параметра B для обработанной практически не зависят от температуры, тогда как параметр A для обработанной поверхности монотонно растет с понижением температуры. По-видимому, этот результат следует связать с температурной зависимостью адсорбции. Хотя измерения проводились в вакууме порядка 10^{-7} *тор*,

адсорбция кислорода, а, возможно, и паров воды могла иметь место и, как известно из результатов исследования атомарно-чистой поверхности германия, могла приводить к существенным изменениям спектра поверхностных состояний. Оба процесса: и приводящий к появлению «плеча», и ответственный за возрастание параметра A — являются обратимыми, так как последующее повышение температуры приводит к полной воспроизводимости вида кривых захвата, измеренных при температуре выше 150° К.

Для объяснения причин возникновения характерного «плеча» на кривых захвата при пониженных температурах существенным является то обстоятельство, что в области больших положительных значений поверхностного потенциала кривые, полученные для обработанной поверхности, приближаются к кривым для естественной поверхности роста. Это свидетельствует о том, что дополнительные центры захвата, обусловливающие резкое различие хода кривых захвата для обработанной и естественной поверхностей в их средней части, либо имеют уровни, расположенные только в средней части запрещенной зоны на поверхности, либо частично нейтрализуются в области пониженных температур. Данные рис. 22.6 не противоречат ни одному из этих предположений, так как значения поверхностных потенциалов, соответствующие области «плеча» при пониженных температурах, не были достигнуты при температурах выше 150° К. Сама возможность нейтрализации поверхностных центров захвата определенного типа была обнаружена и в других экспериментах и будет подробно обсуждаться в § 27.

Подводя общие итоги результатам исследований характера энергетического спектра поверхностных состояний, следует подчеркнуть, что данные квазиравновесного эффекта поля свидетельствуют о заведомом преобладании уровней, принадлежащих к непрерывным (или, точнее, квазинепрерывным) распределениям в запрещенной зоне энергий на поверхности.

В случае германия ни исследования при относительно низких температурах, ни привлечение дифференциальной методики подвижности эффекта поля не дали на-

дежных свидетельств существования дискретных поверхностных уровней с концентрациями, сопоставимыми с соответствующими концентрациями непрерывных распределений. Наблюдающиеся иногда особенности кривых захвата или соответствующих им дифференциальных кривых, как правило, не превышают погрешностей эксперимента.

В случае кремния положение дел в общем близкое, хотя при этом как будто бы можно с уверенностью говорить о реальном существовании нескольких дискретных групп уровней, с концентрациями, хотя и меньшими, но сопоставимыми с концентрациями уровней непрерывных распределений при тех же энергетических положениях.

Соответственно, основная часть энергетического спектра быстрых поверхностных состояний может быть представлена в виде двух систем уровней, концентрации которых экспоненциально растут по мере удаления от середины запрещенной зоны на поверхности. На рис. 22.9 сплошными линиями представлена экспериментально обследованная часть этого спектра, полученная по данным о захвате на естественной поверхности роста кристалла германия. Там же пунктиром и штрих-пунктиром показаны спектры поверхностных состояний на обработанной поверхности германия, соответствующие температурам 295 и 123° К.

В дальнейшем мы увидим, что изменениям состояния поверхности германия, обусловленным различными внешними воздействиями, такими как прогревы, адсорбция различных молекул и т. п., соответствуют существенные изменения величин параметров в законах распределения уровней по энергиям A, B, a и b. Однако общий характер распределения остается прежним. Некоторые общие соображения о возможных причинах возникновения квазинепрерывных спектров поверхностных состояний будут высказаны в последнем параграфе этой главы. Следует отметить, что заключение о непрерывности спектра поверхностных состояний подтверждается и результатами исследований некоторыми принципиально отличными методами, а именно, изучением примесной поверхностной проводимости (см. § 24) и поглощения

света поверхностными состояниями (см. § 15). В то же время этот вывод находится в резком противоречии с результатами исследований быстрых релаксационных процессов, определяемых поверхностными состояниями, и

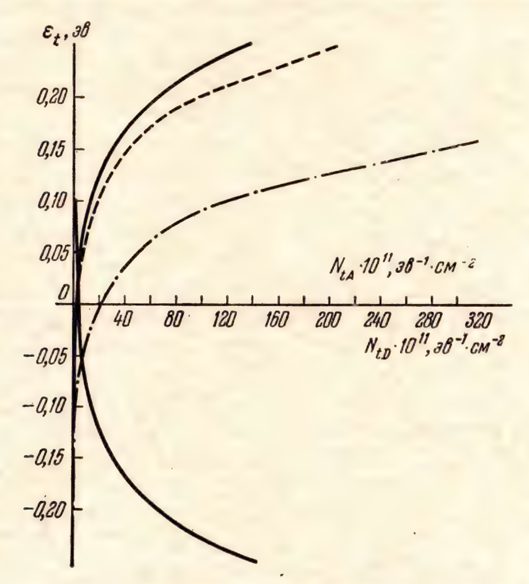


Рис. 22.9. Распределение поверхностных состояний в средней части запрещенной зоны на естественной поверхности роста кристалла (сплошные линии) и обработанной поверхности при 295° К (пунктир) и 123° К (штрих-пунктир).

поверхностной рекомбинации, к анализу которых мы обратимся в следующих параграфах. Там же мы постараемся показать, как можно снять это противоречие.

§ 23. Определение эффективных сечений захвата носителей заряда поверхностными состояниями из данных по захвату

Согласно результатам теоретического анализа поверхностных электронных процессов и рассмотрения экспериментальных методик их исследования, данные о сечениях захвата носителей заряда поверхностными

состояниями могут быть получены в экспериментах по частотной зависимости эффекта поля, релаксационным процессам при импульсном воздействии поперечным электрическим полем или импульсном фотовозбуждении.

Рассмотрим результаты исследований первыми двумя методами, не останавливаясь сколько-нибудь подробно

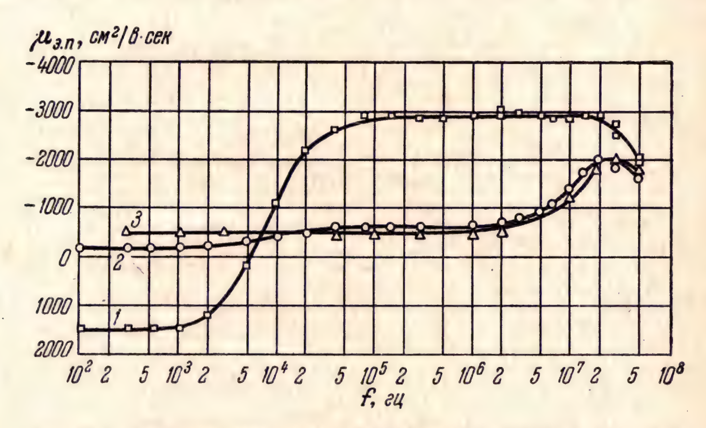


Рис. 23.1. Частотная зависимость подвижности эффекта поля для образца дырочной проводимости (20 *ом·см*). Кривая *1* — измерения во влажном воздухе, кривая *2* — в сухом кислороде, кривая *3* — в озонированном кислороде.

на их теоретическом обосновании и описании экспериментальных методов, подробно изложенных в главах I и II.

а) Частотная зависимость эффекта поля на малом синусоидальном напряжении. На рис. 23.1 и 23.2 представлены экспериментальные кривые частотной зависимости подвижности эффекта поля, полученные при комнатной температуре Г. Монтгомери [72] и А. Юновичем [73], соответственно. Общий вид кривых настолько близко соответствует теоретически ожидаемому, подробно проанализированному в § 6, что нам нет необходимости вновь возвращаться к этому вопросу. Отметим только ряд особенностей экспериментальных кривых, позволяющих сделать некоторые предварительные оценки. Дисперсия подвижности эффекта поля в области частот

$10^3 \div 10^5$ *гц* для образца *p*-типа в атмосфере влажного воздуха и *n*-типа в атмосфере сухого кислорода, когда в обоих случаях на поверхности имеются слои инверсии, объясняется, как отмечалось ранее, генерационно-рекомбинационным процессом установления равновесия между концентрациями носителей заряда в обеих зонах.

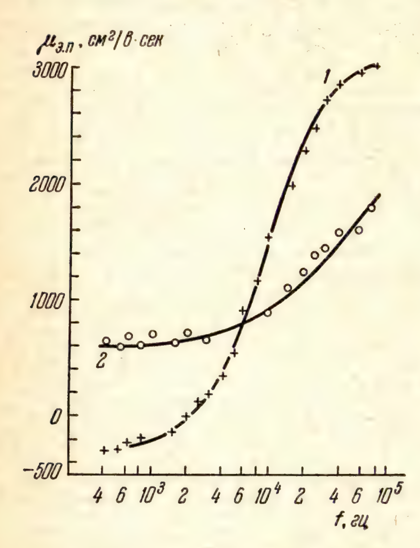


Рис. 23.2. Частотная зависимость подвижности эффекта поля для образца германия электронной проводимости (23 *ом·см*). Кривая *1* — измерения в сухом кислороде, кривая *2* — во влажном азоте.

Эта дисперсия, особенно подробно исследованная А. Юновичем, описывается теоретической зависимостью вида:

$$\mu_{э.\,п} = a + \frac{b\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2},$$

где τ с точностью до погрешностей эксперимента совпадает с независимо измеренным эффективным временем жизни носителей заряда в образце. Однако наличие одного времени релаксации в этой области дисперсии еще не означает, как было установлено в цитируемой работе, поверхностной рекомбинации посредством центров с одним энергетическим уровнем. Экспериментальные результаты могли быть интерпретированы только в предположении об одновременном действии нескольких таких центров.

Значительно слабее выраженная, но все же заметная дисперсия в той же области частот в атмосфере сухого кислорода для образца *p*-типа и во влажной атмосфере для образца *n*-типа свидетельствует о существенной роли генерационно-рекомбинационного процесса, и в этих случаях, хотя сколько-нибудь резко выраженных, приповерхностных слоев инверсии здесь не должно быть.

Наконец, в озонированном кислороде, соответствующем образованию хорошо выраженного слоя обогащения на образце p-типа, дисперсия в этой области частот отсутствует. Следует, однако, заметить, что и эта кривая имеет, хотя и очень незначительный, но все же заметный монотонный подъем во всем диапазоне частот вплоть до 10^6 *гц*. Этот подъем гораздо ярче выражен на свежепротравленных и не стабилизированных длительной выдержкой на воздухе образцах. Его наличие свидетельствует о существовании поверхностных состояний с широким спектром времен релаксации, концентрации которых, однако, весьма невелики и резко зависят от состояния поверхности.

Наконец, в области частот 10^7—10^8 *гц* намечается область резко выраженной дисперсии, обусловленной релаксацией процессов захвата электронов, в атмосфере влажного воздуха и дырок в озоне основной частью быстрых поверхностных состояний. Технические трудности исследования в этой области частот, обсужденные ранее, затрудняют детальное изучение этой релаксации.

Согласно теоретическим представлениям, время релаксации процесса захвата должно экспоненциально возрастать при понижении температуры. Отсюда следует, что исследования частотной зависимости эффекта поля целесообразно проводить при пониженных температурах, где область дисперсии, связанной с захватом, должна переместиться в более удобный с технической точки зрения интервал частот.

В работе [204] была исследована частотная зависимость подвижности эффекта поля на образцах германия n-типа со слоем обогащения или слабого истощения на поверхности при температуре 220° К. Как следует из рис. 23.3, область дисперсии сместилась при этой температуре в интервал частот от 10^2 до 10^4 *гц*. На рисунке приведена теоретическая дисперсионная кривая для одной постоянной времени, которой соответствует характеристическая частота $6 \cdot 10^2$ *гц*. Отклонения экспериментальных точек от этой кривой свидетельствуют о наличии нескольких релаксационных времен, впрочем, не слишком сильно различающихся друг от друга, так что приближенно можно пользоваться одним наиболее

близким временем релаксации. Абсолютная величина подвижности эффекта поля, близкая в области высоких частот к объемной подвижности электронов при этой температуре ($6{,}2\cdot 10^3$ *см²/в·сек*), является прямым доказательством связи наблюдаемой дисперсии с захватом электронов на быстрые поверхностные состояния.

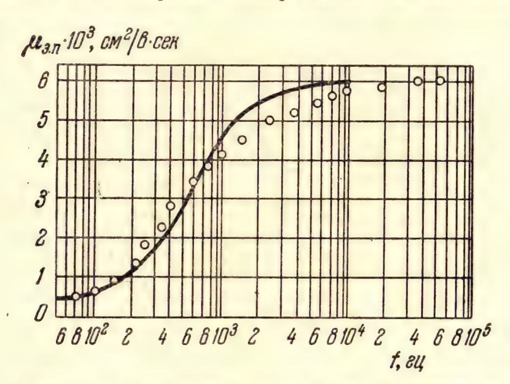


Рис. 23.3. Частотная зависимость подвижности эффекта поля при 220° К.

Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения является приведенная на рис. 23.4 температурная зависимость измеряемого на опыте времени релаксации. Время релаксации, соответствующее дисперсии при 220° К, лежит на правой ветви кривой, характеризующейся ростом времени релаксации при понижении температуры, что типично для процесса захвата. Экстраполяция к этой температуре левой ветви кривой, соответствующей генерационно-рекомбинационному процессу, дала бы характеристическое время этого процесса, близкое к $(7-8)\,10^{-5}$ *сек*. Из приведенных на том же рис. 23.4 данных для образца дырочной проводимости следует, что релаксационные времена процесса захвата дырок существенно меньше соответствующих величин для электронов. Однако непосредственное сравнение этих величин, когда в каждом случае не известны точные значения поверхностного потенциала, не имеет смысла. Данные рис. 23.5 полностью подтверждают это соображение. На них приведены зависимости подвижности

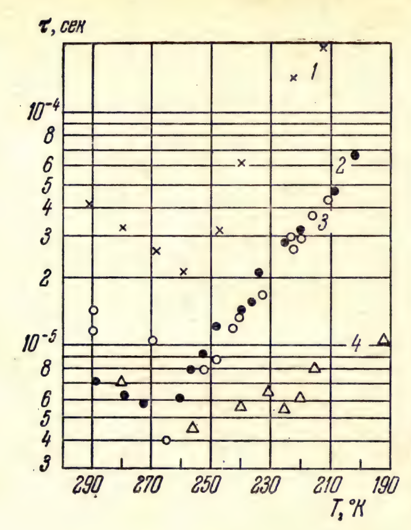


Рис. 23.4. Температурная зависимость релаксационного времени. *1*, *2*, *3* — образцы электронной проводимости, *4* — дырочной. *1* — малый равновесный изгиб зон; *2*, *3*, *4* — инверсионные слои; кривые *2* и *3* относятся к одному образцу с одинаковым состоянием поверхности, на которую воздействует поперечное поле, но в случае *2* тыловая поверхность шлифована, а *3* — протравлена.

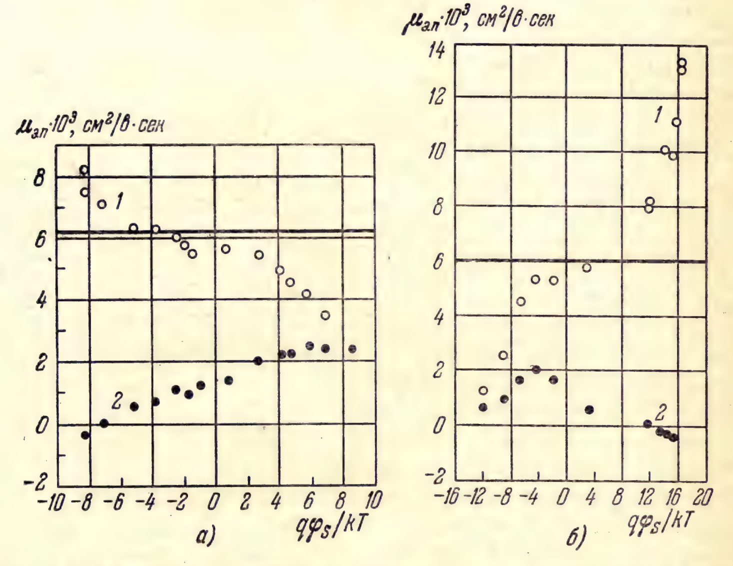


Рис. 23.5. Зависимость подвижности эффекта поля от поверхностного потенциала на двух разных частотах. Кривая *1* — частота больше обратного времени захвата (неравновесные условия), кривая *2* — частота меньше обратного времени захвата (квазиравновесные условия). *а*) образец электронной проводимости $T = 220°$ K; *б*) образец дырочной проводимости $T = 178°$ K.

эффекта поля от поверхностного потенциала, измеренные при пониженных температурах и для двух частот в каждом случае. При низких частотах подвижность эффекта поля для обоих образцов остается малой при всех значениях поверхностного потенциала. При частотах достаточно высоких, таких что величина обратной частоты больше релаксационного времени процесса захвата при малых абсолютных значениях поверхностного потенциала, подвижность эффекта поля почти совпадает с соответствующей объемной подвижностью носителей заряда. Слоям инверсии в обоих случаях соответствует резкий рост подвижности эффекта поля, который, как отмечалось ранее, ожидается из теоретических соображений, поскольку при этом в процессе участвуют носители заряда обоих типов, подвижности которых складываются.

В случае хорошо выраженных слоев обогащения подвижности эффекта поля заметно падают. Это может быть связано как с уменьшением времен релаксации процессов захвата в этих условиях, так и с понижением поверхностной подвижности носителей заряда. Заслуживает внимания отмеченное авторами работы [204] отсутствие какой-либо релаксации захвата в сильно выраженных слоях обогащения при температурах вплоть до 100° К и частотах до 10^6 *гц*. Это означает, по-видимому, что времена захвата на поверхностные состояния, расположенные вблизи краев запрещенной зоны, много меньше при этих температурах, чем 10^{-6} *сек*.

Полученные в этих исследованиях данные не могут быть интерпретированы в предположении о преобладающей роли одного дискретного уровня. В этом смысле они согласуются с данными о квазиравновесном захвате, интерпретация которых также требует предположений о ряде дискретных уровней или двух системах непрерывно распределенных уровней. В связи с этим знаменательным является упоминание авторов работы о том, что проведенное в их лаборатории исследование кривых квазиравновесного захвата при температурах до 170° К не позволило обнаружить каких-либо признаков появления структуры кривых, связанной с дискретными состояниями.

б) Релаксация проводимости при воздействии малых импульсных поперечных электрических полей. Результаты многочисленных исследований, выполненных этим методом, находятся в хорошем согласии с выводами качественного анализа общего случая релаксационных процессов в полупроводниках, проведенного в § 7. В то же время очевидно, что вследствие сложности этих процессов, особенно в общем случае сравнимого участия носителей заряда обоих типов, трудно рассчитывать на получение надежных количественных данных о параметрах поверхностных состояний. Поэтому такие релаксационные эксперименты удобнее всего интерпретировать в терминах действительной части подвижности эффекта поля, подобно ранее рассмотренным экспериментам на малых синусоидальных напряжениях.

В этих экспериментах было также установлено, что при наличии слоя инверсии на поверхности квазиравновесное состояние обычно устанавливается за время, близкое к эффективному времени жизни избыточных носителей заряда в образце [68, 205, 206]. Квазиравновесная избыточная проводимость пропорциональна подвижности, превышающей объемную подвижность основных носителей заряда, но меньшей, чем сумма подвижностей носителей заряда обеих типов [52]. Этот последний результат означает, что либо существуют поверхностные центры захвата с временами захвата $\tau_{\text{захв}}^{\text{быстр}} \ll \tau_{\text{рек}}$, либо существенную роль играет поверхностное рассеяние, либо, наконец, оба фактора действуют одновременно. Следует подчеркнуть, что количественного совпадения времени релаксации в импульсном эффекте поля и эффективного времени жизни следует ожидать только тогда, когда возможно введение универсальной скорости поверхностной рекомбинации (см. § 6). В тех случаях, когда такое понятие ввести нельзя (германий и, в особенности, кремний при низких температурах и больших значениях поверхностного потенциала), рекомбинация в приповерхностной области пространственного заряда может вносить весьма существенный вклад, а величина эффективного времени жизни начинает зависеть от метода его измерения.

В последней из цитированных работ упоминаются случаи, когда установление квазиравновесного состояния происходило со временем $\tau \ll \tau_{рек}$, а наблюдавшаяся при этом подвижность носителей заряда была много меньше объемной подвижности основных носителей заряда. В случае низкоомных образцов и низких температур время релаксации установления квазиравновесного состояния также не совпадало с $\tau_{рек}$, но было значительно больше его и росло с понижением температуры [201]. Это означало, что, несмотря на наличие инверсионного слоя на поверхности, установление квазиравновесного состояния определяется не генерационно-рекомбинационным механизмом, а взаимодействием поверхностных центров захвата с одной из зон полупроводника.

Этот эффект обусловлен малостью абсолютной скорости генерации при пониженных температурах, вследствие чего генерационно-рекомбинационный механизм дает малый по амплитуде вклад в процесс установления квазиравновесия, хотя является и более быстрым. Еще более существенное влияние задержки в генерации электронно-дырочных пар проявляется в случае больших поперечных электрических полей и будет описано далее.

В случае слоев обогащения ситуация, как правило, оказывается значительно более простой. Часть индуцированных полем основных носителей заряда за время

$$\tau_{захв}^{быстр} \ll \tau_{рек}$$

оказывается захваченной на поверхностных состояниях [207]. Соответственно, величина квазиравновесной избыточной проводимости будет соответствовать подвижности меньшей, чем объемная подвижность основных носителей заряда. Правда, и в этом случае остается не вполне ясным соотношение между захватом и поверхностным рассеянием в наблюдаемом уменьшении подвижности.

В ряде случаев, когда объемная проводимость образца не слишком далека от собственной, рекомбинационно-генерационный процесс играет существенную роль и при слоях обогащения на поверхности. Соответственно,

релаксационный процесс установления квазиравновесного состояния будет характеризоваться временем, близким к времени жизни избыточных носителей заряда, как это и наблюдалось в работах [68, 201]. Авторы рассмотренных работ интерпретировали свои результаты в терминах дискретных поверхностных уровней, подчеркивая всюду, где это только было можно, что полученные ими данные являются дополнительными аргументами в пользу этого предположения. Такая увлеченность одной гипотезой не способствовала, однако, необходимой объективности в оценке экспериментальных результатов, как это видно, например, по уже упоминавшейся в предыдущем параграфе интерпретации экспериментальных результатов рис. 22.4, полученных в рассмотренном цикле работ [52].

в) Релаксация проводимости при воздействии больших импульсных поперечных электрических полей. Преимущества исследования процессов захвата при пониженных температурах были с успехом использованы в работах с применением больших импульсных поперечных электрических полей. Идея этих исследований, методика которых была изложена в § 13, непосредственно следует из рассмотренной в § 7 кинетики процессов взаимодействия поверхностных центров захвата с основными носителями заряда в образце. В предположении дискретности энергетических уровней центров захвата было получено простое выражение для времени релаксации процесса теплового выброса электронов с уровней захвата в зону:

$$\tau^{-1} = \alpha_n n_1 = \alpha_n N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right]. \qquad (23.1)$$

Полученное выражение соответствует воздействию большого импульсного поля такого, что первоначально полностью заполненный уровень в ходе релаксационного процесса практически полностью опустошается. В этом же предположении было получено выражение и для начального наклона релаксационной кривой:

$$\left.\frac{dn_t}{dt}\right|_0 = -\alpha_n n_1 N_t = -\alpha_n N_t N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right]. \quad (23.2)$$

Наконец, произведение обеих величин дает очевидное соотношение для определения концентрации поверхностных центров:

$$\Delta n_t \equiv \left.\frac{dn_t}{dt}\right|_0 \tau = N_t. \tag{23.3}$$

Экспериментальными исследованиями [46, 180, 208, 209] была действительно подтверждена экспоненциальная зависимость от обратной температуры как времени релаксации, так и начального наклона релаксационной кривой. На рис. 23.6 и 23.7 приведены в полулогарифмическом масштабе примеры этих зависимостей для образцов германия. Наклоны прямых, которые, согласно (23.1) и (23.2), должны трактоваться в качестве энергетических положений дискретных уровней захвата, хорошо согласуются друг с другом. В таблице 23.1 приведены значения энергетических положений уровней, сечений захвата на них дырок или электронов и концентраций этих уровней, определенные в работах [48, 208], а также энергетических положений уровня и сечений захвата электрона, определенных в работе [209].

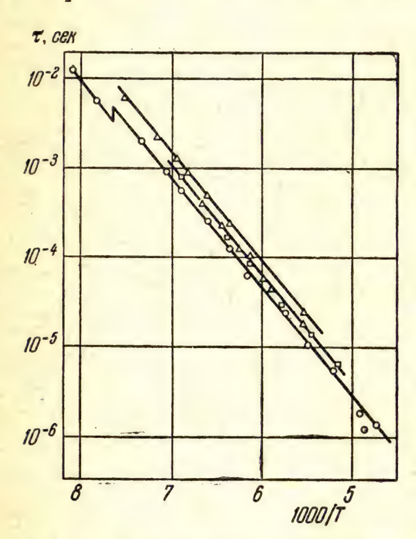


Рис. 23.6. Температурная зависимость времени релаксации. Разные прямые соответствуют разным величинам поперечного импульса напряжения.

К сожалению, в первых двух работах не производилось исследование квазиравновесного эффекта поля на тех же образцах германия, а в третьей работе — не измерялись начальные углы наклона релаксационных кривых, что позволило бы определить концентрации дискретных уровней захвата. Вследствие этого пока нельзя провести непосредственного сравнения концентраций

дискретных уровней захвата, определенных методом импульсного эффекта поля, и по квазиравновесным кривым захвата, измеренным на одном и том же образце германия. Сопоставление же результатов определения концентраций быстрых поверхностных состояний этими двумя методами на разных образцах приводит к очевидному противоречию.

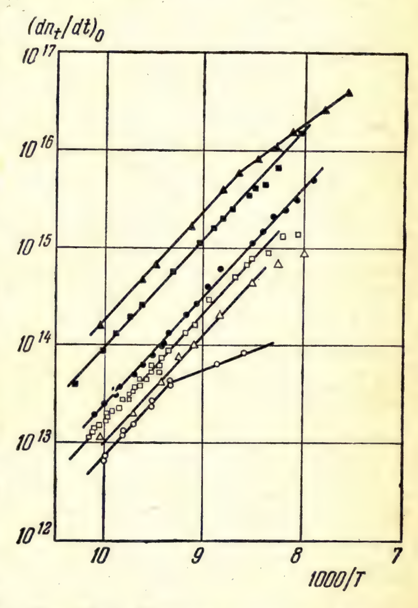


Рис. 23.7. Температурная зависимость начального наклона релаксационных кривых.

В предыдущем параграфе на рис. 22.5 была приведена типичная кривая квазиравновесного захвата, измеренная на образце германия, прошедшем ту же поверхностную обработку (травление в СР-4). Как следует из этих данных, полное изменение захваченного на поверхности заряда при положительных значениях поверхностного потенциала не превышает при этом $32 \cdot 10^{-9}$ *кул/см²*. Это соответствует изменению в заполнении $20 \cdot 10^{10}$ состояний на *см²*, т. е. полной концентрации поверхностных состояний, всего примерно втрое превышающей концентрацию дискретных уровней, определенную по методике импульсного эффекта поля. То же соотношение имеет место и для состояний, расположенных в нижней части запрещенной зоны.

Нетрудно убедиться непосредственным расчетом, что в предположении о наложении дискретных поверхностных уровней на непрерывный спектр результирующая кривая квазиравновесного захвата должна была бы обладать особенностями при таких соотношениях между концентрациями состояний обоих типов. Структура

Таблица 23.1

Энергетические положения уровней, их концентрации и сечения захвата на них носителей заряда в германии из данных импульсного эффекта поля на больших сигналах

Центры захвата электронов			Центры захвата дырок		
(E_c-E_t), *эв*	σ_n, *см*^{2}	N_t, *см*$^{-2}$	(E_t-E_v), *эв*	σ_p, *см*^{2}	N_t, *см*$^{-2}$
0,24	$4,3\cdot10^{-15}$	$8\cdot10^{10}$	0,17	$2\cdot10^{-13}$	$6\cdot10^{10}$
0,32	10^{-15}	—	0,32	$6\cdot10^{-15}$	—
0,19	10^{-18}	—	0,29	10^{-16}	—
0,16	10^{-20}	—	0,13	10^{-21}	—

кривых квазиравновесного захвата должна была бы наблюдаться при пониженных температурах и найденных значениях концентраций дискретного уровня захвата и в том случае, когда кривые захвата представляют собой суммы элементарных кривых от нескольких дискретных уровней.

Отмеченное несоответствие нельзя объяснить погрешностями определения концентраций уровней захвата разными методами. Кривые квазиравновесного захвата, полученные с применением поправок на диффузное рассеяние носителей заряда от поверхности, могут соответствовать только завышению полученных концентраций уровней захвата, если в действительности рассеяние от поверхности частично зеркальное. В то же время особенности экспериментальной методики импульсного эффекта поля таковы, что погрешности определения концентрации поверхностных уровней захвата могут приводить только к занижению этой величины. Последнее может быть связано как с неполнотой заполнения уровня в равновесных условиях, так и с ошибкой определения начального наклона релаксационной кривой.

В связи с отмеченными обстоятельствами безусловный интерес представляет рассмотрение возможности принципиально иной интерпретации экспериментов по импульсному эффекту поля на больших сигналах. Если исходить из определяющей роли квазинепрерывных си-

стем поверхностных уровней в рассматриваемом процессе релаксации, то его кинетика будет определяться интегро-дифференциальным уровнем вида:

$$\frac{d}{dt}\left[\Gamma_n\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)\right] = - \int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} \alpha(\varepsilon_t) N_t(\varepsilon_t)[1 - f(\varepsilon_t, t)] n_S(t)\, d\varepsilon_t + \int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} \beta(\varepsilon_t) N_t(\varepsilon_t) f(\varepsilon_t, t)\, d\varepsilon_t. \qquad (23.4)$$

Здесь $\Gamma_n(q\varphi_s/kT)$ — избыток электронов в приповерхностной области пространственного заряда, являющийся функцией мгновенного значения *) поверхностного потенциала $q\varphi_s/kT$; $\alpha(\varepsilon_t)$ — вероятность захвата электрона из зоны проводимости на поверхностный уровень с энергетическим положением ε_t; $\beta(\varepsilon_t)$ — вероятность теплового выброса электрона в зону проводимости; $N_t(\varepsilon_t)$ — функция распределения поверхностных уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне; $f(\varepsilon_t, t)$ — мгновенное значение вероятности заполнения поверхностного уровня с энергетическим положением ε_t.

Как обычно, вероятности захвата и теплового выброса усреднены по состояниям в зоне проводимости, а эффективная плотность состояний в зоне проводимости предполагается значительно превышающей концентрацию имеющихся в ней электронов. Пределы интегрирования по энергетическому положению поверхностных уровней от $\varepsilon_{t\,\min}$ до $\varepsilon_{t\,\max}$ означают, что должны быть учтены все те уровни, которые могут принимать участие в процессе релаксации.

Если мы предположим (как и ранее в случае дискретных поверхностных уровней), что знак импульса поперечного электрического поля соответствует выведению электронов из зоны проводимости и что до приложения

*) Напомним, что по условиям эксперимента рекомбинационное время $\tau_{\text{рек}} \ll \tau_{\text{захв}}$, так что мы вправе характеризовать концентрации носителей заряда в зоне квазиравновесным поверхностным потенциалом $q\varphi s$.

импульса взаимодействующие с зоной поверхностные уровни были в значительной мере заполнены электронами, то первым членом уравнения (23.4) можно пренебречь в начальной стадии процесса релаксации по сравнению со вторым. Это пренебрежение означает, что сам процесс релаксации на этой стадии заключается только в тепловом выбросе электронов с поверхностных уровней в зону проводимости.

Тогда уравнение (23.4) приводится к виду:

$$\frac{d}{dt}\left[\Gamma_n\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)\right] = \int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} \beta(\varepsilon_t)\, N_t(\varepsilon_t)\, f\left(\varepsilon_t, \frac{q\varphi_S}{kT}\right) d\varepsilon_t, \qquad (23.5)$$

решением которого будет экспоненциальное изменение избытка электронов $\Gamma_n(q\varphi_s/kT)$ со временем, если вероятность теплового выброса $\beta(\varepsilon_t)$ не зависит от энергетического положения уровня ε_t, или зависит от него достаточно слабо.

Действительно, при этом предположении величина β может быть вынесена из-под знака интеграла, а остающийся интеграл есть не что иное, как количество электронов, заполняющих поверхностные уровни, равное взятому с обратным знаком изменению избытка электронов в зоне проводимости:

$$\Delta\Gamma_n\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right) = -\int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} N_t(\varepsilon_t)\, f\left(\varepsilon_t, \frac{q\varphi_S}{kT}\right) d\varepsilon_t =$$

$$= \Delta\Gamma_{n0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{захв}}}\right), \qquad (23.6)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{\text{захв}}} = \beta(\varepsilon_t).$$

Замена в решении (23.6) избытка электронов на изменение избытка учитывает тот факт, что первая величина зависит и от поверхностного заряда медленных и быстрых состояний, заполнение которых не изменяется во время процесса релаксации.

Из условия равновесия:

$$\beta(\varepsilon_t) = \alpha(\varepsilon_t)\, n_{S0} \frac{\int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} N_t(\varepsilon_t)\left[1 - f\left(\varepsilon_t, \frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right)\right] d\varepsilon_t}{\int\limits_{\varepsilon_{t\,\min}}^{\varepsilon_{t\,\max}} N_t(\varepsilon_t)\, f\left(\varepsilon_t, \frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right) d\varepsilon_t}. \quad (23.7)$$

Интегралы, входящие в соотношение (23.7), могут быть взяты, если в них подставить экспоненциальный закон распределения поверхностных уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне и заменить пределы интегрирования для интегралов, содержащих функцию Ферми, на $+\infty$ и $-\infty$. Такая замена, как обсуждалось в § 6, вполне оправдана, поскольку при $\varepsilon_t = -\infty$ нет уровней, а при $\varepsilon_t = +\infty$ они пусты. В результате интегрирования по замкнутому контуру в комплексной плоскости получаем:

$$\frac{1}{\tau_{\text{захв}}} = \alpha(\varepsilon_t)\, n_i \exp\left(\frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right) \frac{\exp\left(a\frac{\varepsilon_{t\,\max}}{kT}\right) - \exp\left(a\frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right)}{\exp\left(a\frac{q\varphi_{S0}}{kT}\right)} \approx$$

$$\approx \alpha(\varepsilon_t)\, 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} (m_p m_n)^{3/4} \exp\left[-\frac{(1-a)\left(\frac{E_g}{2} - q\varphi_{S0}\right)}{kT}\right]. \quad (23.8)$$

В последнем преобразовании мы приравняли величину $\varepsilon_{t\,\max}$ половине ширины запрещенной зоны E_g и пренебрегли вторым членом в числителе по сравнению с первым.

Условия, при которых закон релаксации оказывается экспоненциальным, очевидны из хода проведенных выше рассуждений.

Это, во-первых, отсутствие или слабость зависимости вероятности захвата от энергетического положения уровня захвата. В случае существования такой слабой зависимости она будет проявляться в предэкспоненциальном

множителе соотношения (23.6), но не должна сказываться на показателе экспоненты.

Во-вторых, определенные условия должны накладываться на начальное равновесное значение поверхностного потенциала ($q\varphi_{s0}/kT$). В рассматриваемом случае взаимодействия зоны проводимости с центрами захвата

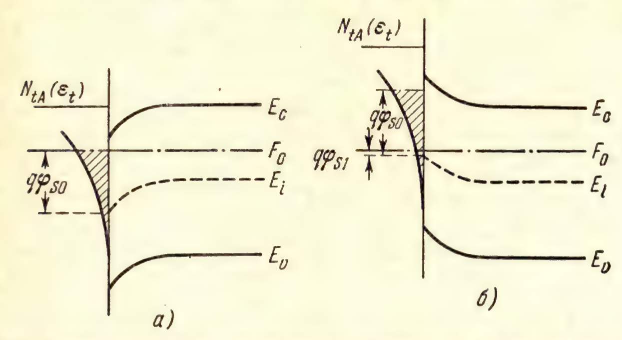


Рис. 23.8. К интерпретации экспериментов импульсного эффекта поля на больших сигналах. *а*) Равновесное состояние поверхности до приложения импульса поперечного электрического поля. Штриховкой показаны заполненные поверхностные уровни системы, взаимодействующей с зоной проводимости. *б*) Квазиравновесное состояние поверхности после приложения импульса поперечного электрического поля, но до начала опустошения поверхностных уровней захвата.

электронов поверхностный потенциал должен быть положителен и достаточно велик по абсолютной величине. Это условие соответствует равновесному заполнению значительного числа поверхностных уровней акцепторной системы, расположенных в верхней половине запрещенной зоны на поверхности, и одновременно исключает возможность участия в процессе релаксации уровней, расположенных в нижней ее половине и взаимодействующих с валентной зоной. Наконец, условие применимости проведенной замены пределов интегрирования соответствует начальным значениям поверхностного потенциала, достаточно далеким от дна зоны проводимости на поверхности. На рис. 23.8 приведены зонные схемы, соответствующие равновесному состоянию поверхности и ее квазиравновесному состоянию в начальный момент рассматриваемого релаксационного процесса, но после завершения генерационно-рекомбинацион-

ного процесса установления квазиравновесия между носителями заряда в обеих зонах. При этом квазиравновесное значение поверхностного потенциала $(q\varphi_{S1}/kT)$ описывает состояние обеих зон, но заполнение поверхностных уровней описывается еще старым значением поверхностного потенциала $(q\varphi_{S0}/kT)$.

В связи со сказанным необходимо сделать одну, весьма существенную оговорку. Возможность установления квазиравновесия между носителями заряда в обеих зонах определяется в рассматриваемом случае преобладанием тепловой генерации зона — зона над рекомбинацией. Поскольку скорость тепловой генерации для данного полупроводника зависит только от температуры, то очевидно, что при понижении температуры будет достигнуто такое положение вещей, когда время установления квазиравновесия в зонах перестанет быть малым, а станет сравнимым со временем захвата или даже будет превышать последнее. При этом квазиравновесие между зонами в ходе процесса теплового выброса будет отсутствовать и изображенная на рис. 23.8 квазиравновесная зонная схема будет неверна. Отметим, однако, что в области пониженных температур исследовавшиеся рассматриваемым методом образцы германия и кремния становятся, по сути дела, монополярными полупроводниками, так как вклад зоны неосновных носителей в проводимость при всех практически реализующихся обстоятельствах остается пренебрежимо малым. При этом необходимость установления квазиравновесия между зонами теряет свой смысл и нижняя половина зонной схемы может быть просто опущена.

Из сказанного ясна зависимость амплитуды релаксационного сигнала от величины импульса поперечного электрического поля и равновесного значения поверхностного потенциала $(q\varphi_{S0}/kT)$. Амплитуда релаксационного сигнала должна в рассматриваемой модели иметь насыщение, соответствующее полному опустошению взаимодействующей с зоной системы поверхностных уровней. Величина сигнала при насыщении должна экспоненциально зависеть от равновесного значения поверхностного потенциала $(q\varphi_{S0}/kT)$. Отметим, что экспериментальное обнаружение такой экспоненциальной

зависимости величины сигнала насыщения при сохранении наклона температурной зависимости времени релаксации явилось бы однозначным доказательством справедливости рассматриваемой модели.

Оценим величины наклона температурной зависимости времени релаксации, предсказываемые для германия соотношением (23.8). Значения константы «a» по данным предыдущего параграфа лежат при 200° K (средняя температура в рассматриваемых опытах) в диапазоне $0{,}1 \div 0{,}25$. Если принять значение $(q\varphi_{s0}/kT) = (5 \div 8)$ при той же температуре, то значение наклона будет лежать в диапазоне $(0{,}16 \div 0{,}24)$ *эв*, т. е. полностью перекроет диапазон значений, полученных экспериментально в работах [48, 208, 209]. Отметим, наконец, что слабые монотонные температурные изменения величин a, E_g и $q\varphi_{s0}$ не приведут к заметным отклонениям от экспоненциальности температурной зависимости времени релаксации, подобно тому, как наличие температурной зависимости E_g не сказывается заметно на температурной зависимости собственных концентраций. В то же время резкое изменение поверхностного потенциала $q\varphi_{s0}$ с температурой, обусловленное, например, адсорбцией каких-либо молекул, будет проявляться в появлении излома на кривых температурной зависимости времени релаксации в полулогарифмическом масштабе. Такие изломы в области низких температур были отмечены в рассматриваемых работах.

В заключение коротко остановимся на вопросе о начальном наклоне релаксационной кривой $\frac{d}{dt}\Delta\Gamma_n|_0$. Из уравнения (23.5) видно, что, при независимости коэффициента теплового выброса β от энергетического положения уровня, начальный наклон равен произведению этой величины на полную концентрацию занятых электронами поверхностных уровней данного типа. В случае же даже слабой зависимости $\beta(\varepsilon_t)$ начальный наклон будет иметь существенно иное значение.

Отметим, что степень чувствительности начального наклона релаксационной кривой и времени релаксации к характеру зависимости величины β от ε_t существенно различна. При достаточно слабой зависимости $\beta(\varepsilon_t)$, ее

роль может быть сведена к изменению предэкспоненциального множителя и, следовательно, сравнительно мало сказываться на величине времени релаксации и ее температурной зависимости. В то же время зависимость $\beta(\varepsilon_t)$ целиком входит в измеряемую экспериментально величину $\frac{d}{dt}\Gamma_n|_0$, так что отличие β от константы может привести к ошибке того же порядка, что и сам результат. Тогда произведение $\frac{d}{dt}\Gamma_n|_0\tau_{захв}$ не будет равно суммарной концентрации заполненных уровней, что может быть обнаружено по несоответствию этого произведения и величины амплитуды релаксационного сигнала при его насыщении. Возможно, что с обнаружением этого несоответствия и связано то обстоятельство, что определение концентрации участвующих в процессе поверхностных уровней производилось при помощи произведения $\frac{d}{dt}\Gamma_n|_0\tau_{захв}$ только в первой работе Г. Руппрехта [46], но этот метод, безупречный для дискретных состояний, не использовался ни в уже упоминавшейся работе [209], ни в последующих работах самого Г. Руппрехта [180, 208].

Изложенные соображения могут иметь отношение и к случаю кремния. В работах [180, 208] методом температурной зависимости импульсного эффекта поля на больших сигналах были исследованы образцы кремния электронного и дырочного типа проводимости. Образцы n-типа проводимости исследовались в вакууме порядка 10^{-6} *тор* и в озонированном кислороде, а p-типа — в вакууме и сухом аммиаке. Результаты измерений интерпретировались в предположении, что на поверхности образцов обоих типов проводимости имеются по два дискретных поверхностных уровня, расположенных вблизи середины запрещенной зоны на поверхности. Акцепторный уровень расположен на расстоянии 0,52 *эв* от дна зоны проводимости и на 0,72 *эв* от верха валентной зоны. Сечение захвата дырки на этот уровень $\sigma_p^A = 4\cdot10^{-12}$ *см*^{2}, а электрона $\sigma_n^A = 3\cdot10^{-16}$ *см*^{2}. Донорный уровень расположен на 0,54 *эв* выше верха валентной зоны и на 0,63 *эв* ниже дна зоны проводимости.

Сечение захвата электрона на этот уровень равно $1 \cdot 10^{-13}$ *см*^{2}, а дырки — $2 \cdot 10^{-15}$ *см*^{2}.

В вакууме по данным автора проявляется акцепторный уровень в образце *n*-типа и донорный — в образце *p*-типа. Для того чтобы работал донорный уровень в образце *n*-типа, необходимо большое отрицательное значение поверхностного потенциала, которое достигается при помещении образца в озонированный кислород. Акцепторный уровень в образце *p*-типа проявляется в атмосфере аммиака, когда поверхностный потенциал велик и положителен.

Результаты этого исследования выглядят весьма убедительными как вследствие больших диапазонов экспоненциального изменения времени релаксации с температурой (рис. 23.9), так и благодаря хорошей внутренней их самосогласованности. В то же время согласование их с результатами исследования поверхности кремния другими методами встречает серьезные трудности. Прежде всего, это относится к оценке концентрации поверхностных центров, участвующих в изучаемом релаксационном процессе. Как уже упоминалось, для этой оценки не использовался метод измерения начального наклона релаксационных кривых, а она проводилась по эффекту насыщения амплитуды сигнала в зависимости от величины импульса поперечного поля. Полученная величина имеет порядок 10^{13} *см*$^{-2}$, тогда как по данным квазиравновесного эффекта поля полная концентрация поверхностных уровней вблизи середины запрещенной зоны в кремнии не превышает обычно 10^{12} *см*$^{-2}$. При этом наблюдавшаяся структура квазиравновесных кривых захвата свидетельствует о том, что только часть суммарной концентрации поверхностных уровней может быть отнесена к дискретным уровням. Таким образом, налицо расхождение в оценках концентраций дискретных уровней более чем на порядок.

Далее, по результатам рассматриваемой работы релаксационный процесс обусловлен поверхностными центрами рекомбинации с отношением сечений захвата дырки и электрона для акцепторных центров порядка 10^4, а донорных — порядка 10^{-2}. Хотя поверхностные центры рекомбинации с близкими энергетическими положениями

уровней наблюдались в ряде работ [М11, 206, 210, 211] при исследованиях поверхностной рекомбинации и эффекта прилипания, полученные при этом абсолютные значения сечений захвата, а зачастую и отношение

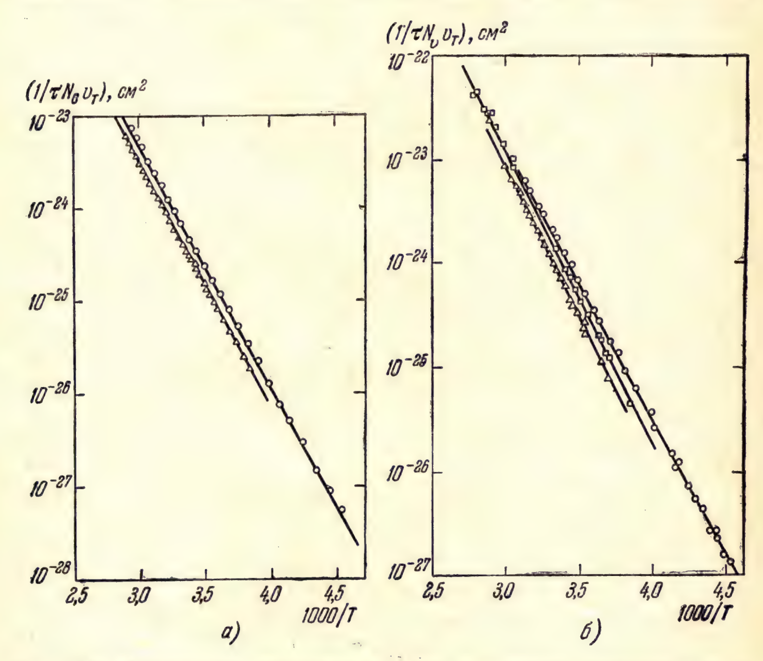


Рис. 23.9. Зависимость обратного времени релаксации, помноженного на эффективную плотность состояний в зоне и тепловую скорость, от температуры. *а*) Для двух образцов кремния электронной проводимости; *б*) для образцов кремния дырочной проводимости.

сечений отличались на несколько порядков. Наконец, в работах [66, 211, 212] были получены свидетельства экспоненциальной температурной зависимости некоторых сечений захвата, тогда как обработка экспериментальных данных рассматриваемой работы исходила из отсутствия сколько-нибудь существенной температурной зависимости сечений захвата.

Все сказанное свидетельствует о необходимости дополнительных исследований релаксационных процессов теплового выброса с поверхностных состояний

в возможно более широком комплексе с исследованиями другими методами. При этом специальное внимание должно быть уделено экспериментальной проверке вопроса о том, участвуют ли в процессе релаксации дискретные или квазинепрерывно распределенные поверхностные уровни.

В заключение этого раздела остановимся несколько более подробно на эффекте замедленной тепловой генерации носителей заряда при низких температурах, который уже дважды упоминался нами ранее. Суть явления сводится к следующему. В достаточно тонких образцах германия и, в особенности, кремния, далеких от собственной проводимости при низкой температуре, доступные экспериментально поперечные электрические поля могут вызвать практически полное вытягивание основных носителей заряда. При этом, как наблюдалось в работах [214], продольный ток в образце полупроводника упадет до чрезвычайно малой величины. Поскольку установление квазиравновесного состояния определяется в этом случае абсолютными величинами скоростей теплового выброса из поверхностных состояний и тепловой генерации носителей заряда, а они при низких температурах достаточно малы, то такое «запертое» для продольного тока состояние образца может продолжаться достаточно долго. На таком принципе могут быть построены функциональные элементы полупроводниковой электроники, характеристики которых могут регулироваться начальным значением поверхностного потенциала, определяющим равновесное заполнение поверхностных центров захвата.

§ 24. Исследования поверхностных состояний фотоэлектрическими методами

К числу фотоэлектрических эффектов, в которых проявляется существование поверхностных состояний и приповерхностной области пространственного заряда, следует отнести следующие:

а) изменения поверхностной проводимости при освещении;

б) фотоэлектродвижущие силы между поверхностью и объемом полупроводника;

в) изменение емкости приповерхностного слоя пространственного заряда при освещении.

Изменение поверхностной проводимости при освещении, как отмечалось в § 12, было впервые учтено в работе [60] в связи с обоснованием комплексной методики исследования скорости поверхностной рекомбинации в зависимости от поверхностного потенциала. При этом рассматривался случай неизменности заряда медленных поверхностных состояний при освещении и стационарного неравновесного заполнения быстрых поверхностных состояний в предположении постоянства квазиуровней Ферми в приповерхностной области полупроводника. В работах [201, 215, 216] было обнаружено, а затем в ряде работ [217, 218, M11] подробно исследовано изменение поверхностной проводимости при освещении полупроводника, обусловленное другой причиной — захватом неравновесных носителей заряда на поверхностные состояния. Как уже ранее отмечалось, это явление, по аналогии с соответствующим явлением в объеме полупроводника, было названо авторами «эффектом прилипания на поверхности», а обусловленное им изменение поверхностной проводимости трактовалось как монополярная фотопроводимость.

О принципиальном отличии эффектов прилипания в объеме и на поверхности достаточно подробно говорилось в § 6, и нам нет необходимости вновь возвращаться к этому вопросу. Отметим только, что неудобство выбранной авторами терминологии, помимо ряда ошибок и неточностей в первых статьях [215, 216], привело и к очевидным несообразностям в книге [M11], подводящей итоги большого цикла исследований. Так, в главе VIII книги приводятся следующие два определения монополярной поверхностной фотопроводимости:

$$\Delta\sigma_{\text{мон}} = q\mu_p \int_0^l \Delta n_t(x)\,dx = q\mu_p \left[\int_0^l \Delta p(x)\,dx - \int_0^l \Delta n(x)\,dx\right]. \tag{24.1}$$

Первое определение выглядит вообще чрезвычайно странно, если учесть, что Δn_t представляет собой концентрацию избыточных носителей заряда, захваченных

на поверхностных центрах прилипания. Что же касается второго определения, то трудно примирить утверждение о монополярности этой компоненты фотопроводимости с участием в ней (хотя и с разными знаками) вкладов от обоих типов носителей заряда.

Ввиду сказанного мы будем далее использовать несколько более длинный, но более адекватный действительности термин «изменение поверхностной проводимости при освещении», которому соответствует следующее определение:

$$\Delta G_S(Y_S^*, Y_{S0}, \lambda, \delta) = G_S(Y_S^*, \lambda, \delta) - G_S(Y_{S0}, \lambda). \quad (24.2)$$

Здесь $\lambda = p_0/n_i = n_i/n_0$ — характеристика объемных свойств образца, $\delta = \Delta n/n_i = \Delta p/n_i$ — уровень инъекции в объеме полупроводника (при условиии отсутствия объемного прилипания), Y_{S0} — равновесное значение поверхностного электростатического потенциала в темноте, Y_S^* — квазиравновесное значение поверхностного электростатического потенциала при освещении.

Изменение поверхностного потенциала при освещении $\Delta Y_S = Y_S^* - Y_{S0}$ как отмечалось ранее в § 4, обусловлено двумя различными причинами: во-первых, появлением избыточных носителей заряда в приповерхностной области пространственного заряда, и, во-вторых, захватом избыточных носителей заряда на поверхностные состояния, и следовательно, изменением поверхностного заряда.

В работах [215—218] было установлено, что изменение поверхностной проводимости при освещении обладает целым рядом особенностей, отличающих его от истинной биполярной фотопроводимости. Прежде всего, было обнаружено, что при определенных условиях его можно было отделить от биполярной фотопроводимости, используя то обстоятельство, что ему соответствует значительно более медленный процесс установления стационарного неравновесного состояния или, наоборот, исчезновения избыточной проводимости после выключения освещения. Соответственно, можно говорить о коротковременно́й компоненте фототока, обусловленной истинной биполярной фотопроводимостью, и длинновременно́й его компо-

ненте, обусловленной изменением поверхностной проводимости при освещении.

Отметим, что при этом в длинновременну́ю компоненту фототока попадет только та часть изменения поверхностной проводимости при освещении, которая обусловлена изменением поверхностного заряда за счет захвата неравновесных носителей заряда на поверхностные состояния. Вторая же ее часть, связанная с наличием избыточных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда, будет устанавливаться или затухать с тем же эффективным временем жизни избыточных носителей заряда, что и биполярная фотопроводимость.

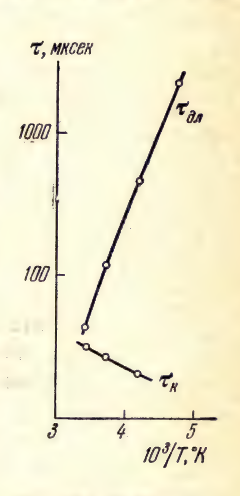


Рис. 24.1. Температурная зависимость длинновременно́й и коротковременно́й компонент фототока.

В цитируемых работах было показано, что таким условием четкого разделения общего фототока на две компоненты является, прежде всего, пониженная температура измерений, где эффект «прилипания» проявляется наиболее ярко. При понижении температуры длинновременна́я компонента фототока, в отличие от коротковременно́й, возрастает по величине, а также растет и соответствующее ей время релаксации, что характерно для процесса захвата, тогда как эффективное время жизни при этом резко падает (рис. 24.1). Длинновременна́я компонента фототока могла быть уничтожена или значительно ослаблена стационарной подсветкой образца. На нее не влияла величина продольного (тянущего или измерительного) электрического поля. Иначе говоря, на ней не сказывался эффект вытягивания избыточных пар носителей заряда через торцевой электрод. В то же время поперечное электрическое поле оказывало существенное влияние как на величину, так и время релаксации этой компоненты фототока.

При определенных условиях длинновременна́я компонента фототока соответствовала отрицательному

изменению поверхностной проводимости при освещении, возможность чего непосредственно вытекает из определения этой величины посредством соотношения (24.2). Очевидно, что такой результат будет иметь место при изменении поверхностного потенциала от темновых значений, соответствующих слоям обогащения или инверсии на поверхности до величин при освещении, которым соответствуют приповерхностные слои истощения.

Наконец, соотношение величин обеих компонент фототока резко зависело от толщины образца. Все эти факты достаточно убедительно доказывали поверхностную природу наблюдавшегося эффекта. В то же время все они могут быть легко истолкованы с помощью общих представлений о роли процессов рекомбинации и захвата в релаксационных явлениях, подробно рассмотренных в § 7.

В области температур, соответствующих наиболее яркому проявлению эффекта прилипания, эффективное время жизни избыточных носителей заряда, совпадающее с временем релаксации коротковременно́й компоненты фототока, значительно меньше релаксационного времени длинновременно́й компоненты фототока. При этом релаксационный процесс установления равновесия (или стационарного неравновесного состояния при действии освещения) между носителями заряда в обеих зонах успевает следовать за изменением поверхностного заряда в любой момент протекания длинновременно́го процесса. Это же, в свою очередь, означает, что, вопреки утверждению авторов работ [215, 216], эффект прилипания не нарушает условия равенства избыточных концентраций носителей заряда в образце ($\Delta p = \Delta n$) во время освещения (за исключением области пространственного заряда, где они не равны друг другу и без прилипания). С другой стороны, концентрации избыточных носителей заряда в объеме образца равны нулю после прекращения освещения и завершения рекомбинационного процесса, хотя при этом в образце и наблюдается длиновременна́я компонента фототока, связанная с процессом релаксации поверхностного заряда и обусловленным этим процессом изменением равновесной поверхностной проводимости. В области температур, где постоянные времени обоих

процессов близки друг к другу (и, следовательно, их нельзя и разделять на коротковременно́й и длинновременно́й), релаксация имеет сложный характер и, как ранее отмечалось, весьма затруднительна для теоретического и экспериментального исследований.

Следует отметить также и другое существенное обстоятельство. В упоминавшихся работах подчеркнуто, что само обнаружение эффекта прилипания и изучение его особенностей было возможно только благодаря использованию кинетических методов исследования. Это утверждение справедливо в известной мере только в отношении большей легкости обнаружения эффекта, поскольку появление длиновременно́й компоненты затухания фототока сразу свидетельствовало о включении в игру эффекта захвата носителей заряда. Что же касается исследования эффекта, то здесь положение дел несколько иное. Отмечавшаяся в § 7 сложность релаксационных процессов в полной мере относится, разумеется, и к случаю эффекта прилипания. Именно это обстоятельство и помешало определению параметров центров захвата методами изучения кинетики длинновременно́й компоненты фототока. В то же время, как было показано в § 6, квазистационарные методы исследования эффекта прилипания, при соответствующей постановке эксперимента, могли бы быть с успехом использованы для определения концентраций и энергетических положений уровней прилипания. Изучение же характера релаксации поверхностного электростатического потенциала квазиравновесными методами, пригодными, если время получения квазиравновесной кривой эффекта поля много меньше постоянной времени длинновременно́го процесса, могло бы дать информацию и о сечениях захвата носителей заряда на центры прилипания.

Справедливость отмеченного обстоятельства была непосредственно подтверждена в другом цикле работ, посвященных изучению эффекта прилипания, где в качестве измеряемой величины использовалась поверхностная фото-ЭДС, непосредственно связанная с поверхностным зарядом [206, 211]. В этом случае оказалось возможным получение некоторых количественных данных о поверхностных центрах прилипания, так как

теоретические соотношения для квазистационарной фото-ЭДС в ряде случаев оказались достаточно простыми.

В § 4 отмечалось, что, подобно изменению поверхностной проводимости при освещении, поверхностная фото-ЭДС также имеет две компоненты. Первая из них, впервые рассчитанная теоретически и исследованная экспериментально в работе Джонсона [26], обусловлена появлением избыточных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда. Расчет этой компоненты велся в предположении неизменности поверхностного заряда. Вторая компонента, обусловленная эффектом прилипания, представляет собой изменение поверхностного электростатического потенциала за счет изменения поверхностного заряда. Первая компонента в принципе может появляться только тогда, когда поверхностный потенциал в темноте отличен от нуля и не может превышать его по величине. Вторая компонента поверхностной фото-ЭДС может возникать и при равенстве нулю поверхностного электростатического потенциала в темноте и вообще связана с последним только постольку, поскольку от него зависит равновесное заполнение поверхностных центров захвата.

В работе [211] были выполнены теоретические расчеты этой второй компоненты поверхностной фото-ЭДС, которые позволили связать ее квазистационарную величину с сечением захвата носителей заряда поверхностными центрами прилипания или с отношением сечений захвата в случае центров рекомбинации. Экспериментальные исследования показали, что полученные данные по температурной зависимости поверхностной фото-ЭДС, зависимости ее от поверхностного потенциала и уровня инъекции находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими предсказаниями. Более того, было показано, что по результатам измерений сечений захвата дырок поверхностными центрами в кремнии, выполненных методами фотопроводимости и эффекта поля [206], можно в ряде случаев с удовлетворительной точностью рассчитать поверхностную фото-ЭДС и ее температурную зависимость. Этот результат является лишним подтверждением общности поверхностных процессов, не зависящих от характера нарушения термодинамического равнове-

сия, если, конечно, обеспечена идентичность условий их проявлений (близость величин уровня инъекции, равновесного поверхностного потенциала, состояния поверхности и объемных свойств образца).

Общим результатом исследования эффекта прилипания явилось заключение, что, в основном, за наблюдаемые проявления этого эффекта ответственны поверхностные центры, которые авторы назвали *центрами замедленной рекомбинации* [M11]. Введением этого термина авторы подчеркивают значительное различие в величинах эффективных сечений захвата дырки и электрона этими центрами, вследствие чего при определенных условиях на уровнях таких центров может накапливаться довольно значительный заряд захваченных избыточных носителей заряда.

Как уже отмечалось ранее, основным условием проявления эффекта прилипания является пониженная температура измерений. Дальше мы увидим, что для обычных центров поверхностной рекомбинации в германии и кремнии характерно экспоненциальное возрастание отношения сечений захвата при понижении температуры. Это дает основание выдвинуть предположение, что одной из важнейших групп центров прилипания, проявляющихся при пониженных температурах, являются обычные поверхностные центры рекомбинации. Некоторые результаты исследований эффекта прилипания дают веские аргументы в пользу этого предположения. Так, в работах [217, 219] было обнаружено сильное влияние прогревов при температурах 200—300° С в вакууме и некоторых газовых средах на концентрацию центров прилипания. Эти результаты во многих отношениях подобны изученному ранее влиянию аналогичных прогревов на концентрацию поверхностных центров рекомбинации на германии, которое будет подробно описано в § 26.

Совершенно аналогичным, как будет видно из дальнейшего, является и основной вывод из этих экспериментов, что определяющим фактором в формировании центров прилипания является наличие закрепленных на поверхности молекул воды. Большой интерес представляют полученные в этих работах оценки концентраций поверхностных центров прилипания, которые лежат в пре-

делах от 10^8 *см*$^{-2}$ в условиях, когда их мало, до максимальной концентрации порядка $10^9 - 10^{10}$ *см*$^{-2}$. И абсолютные значения концентраций, и пределы их изменений хорошо соответствуют оценкам для концентраций поверхностных центров рекомбинации в аналогичных условиях. Отметим, кстати, что если наше предположение об идентичности основной части поверхностных центров прилипания и обычных поверхностных рекомбинационных центров справедливо, то абсолютные значения полученных концентраций непосредственно указывают на невозможность их определения по наклону квазиравновесных кривых захвата, поскольку последние определяются примерно на порядок бо́льшими концентрациями центров захвата.

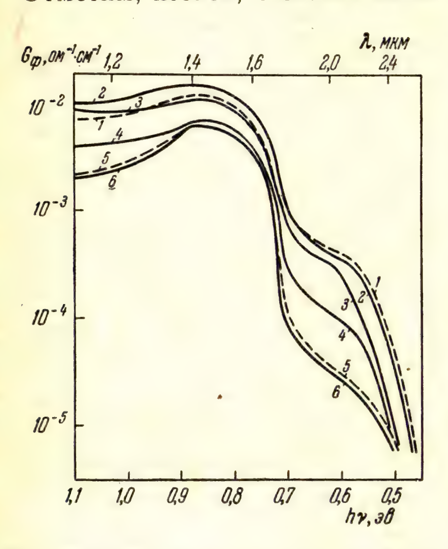


Рис. 24.2. Спектральная зависимость фотопроводимости тонких образцов германия при 80° К. Толщины образцов: *1* — 145, *2* — 105, *3* — 128, *4* — 410, *5* — 831, *6* — 780 *мкм*.

Особый интерес представляют исследования примесной поверхностной фотопроводимости, возбуждаемой квантами света с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны полупроводника. Первое исследование такого рода было выполнено В. Спиром [220] на тонких образцах германия при температуре 80° К. Он наблюдал фотопроводимость за пределами фундаментальной полосы поглощения света германием, имеющую вид характерного «плеча» в диапазоне энергий фотонов от 0,70 до 0,60—0,55 *эв*, которое затем сменялось областью более резкого спада (рис. 24.2). Величина фотопроводимости в области «плеча» сильно зависела от толщины образца, возрастая с ее уменьшением, от характера обработки поверхности образцов и от облу-

чения образцов электронами малых энергий, которые не вызывают появления объемных дефектов структуры. Все эти факты позволяли утверждать, что наблюдавшаяся фотопроводимость обусловлена поверхностными электронными процессами. Время установления или затухания этой фотопроводимости лежало для разных образцов в пределах от 3 до 20 *сек*, что привело автора работы к заключению об определяющей роли медленных поверхностных состояний. Соответственно, наблюдавшаяся примесная поверхностная фотопроводимость интерпретировалась как результат перехода электронов из валентной зоны в медленные поверхностные состояния, расположенные в интервале энергий 0,6—0,7 *эв* от верха валентной зоны.

В работе [221] исследования примесной поверхностной фотопроводимости тонких образцов германия при температуре около 100° К проводились при частоте прерывания света, равной 9 *гц*. Разделение поверхностного и объемного эффектов было осуществлено в этих опытах несколько иным путем. Как уже упоминалось и далее будет подробно описано, автору монографии совместно с группой его сотрудников удалось разработать надежные и вполне воспроизводимые методы изменения концентраций поверхностных состояний на германии путем прогревов образцов в вакууме при сравнительно низких температурах (400—700° К) или воздействием озонированным кислородом. При этом объемные свойства образцов не претерпевали никаких изменений, так что все изменения свойств образцов в результате таких воздействий следовало приписывать изменениям концентраций поверхностных состояний.

На рис. 24.3 показаны, приведенные к постоянному потоку квантов света, спектральные кривые фотопроводимости вне фундаментальной полосы поглощения германия, соответствующие различным предварительным воздействиям на образец. Как видно, примесная фотопроводимость образца, не подвергавшегося предварительным прогревам (кривая *1*), весьма мала. После прогревов при 400, 500 и 600° К она существенно растет, причем после прогрева при 600° К возникает «плечо» в диапазоне энергий квантов 0,70—0,55 *эв*, подобное

наблюдавшемуся в работе [220]. Есть основания предполагать, что совпадение результатов только после прогрева при 600° К не является случайным. Прогревы в вакууме при таких сравнительно низких температурах, в основном, приводят к десорбции слабо связанной на поверхности германия воды. Образцы, исследовавшиеся в рассматриваемой работе, были протравлены в перекиси

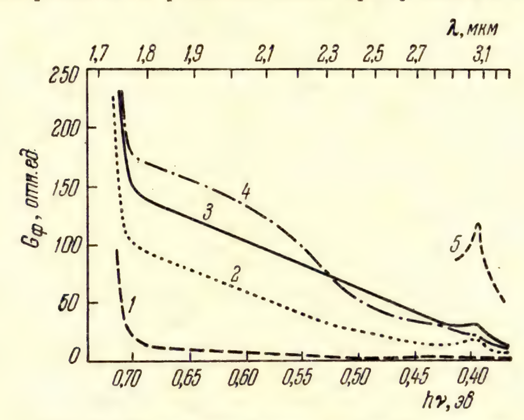


Рис. 24.3. Спектральная зависимость фотопроводимости образца германия при температуре 100° К. Кривая *1* — до прогрева образца, кривые *2*, *3*, *4* — после предварительных прогревов при 400, 500 и 600° К, кривая *5* — после выдержки образца в озоне.

водорода, что дает значительно более гидрофильную поверхность, чем травление в травителе СР-4, применявшееся в работе [220]. Соответственно, состояние поверхности образцов, протравленных в H_2O_2 и прогретых при 600° К, может быть наиболее близко к состоянию образцов, протравленных в СР-4.

При энергии фотонов около 0,4 *эв* была обнаружена характерная особенность на кривых фотопроводимости, появляющаяся после прогревов в вакууме при температурах 400 и 500° К и особенно сильно заметная после воздействия озона *). Возникновение этой особенности

*) В последующей работе [222] эта особенность была найдена значительно слабее выраженной, хотя и обнаруживалась в полученном спектре поверхностных состояний. Возможно, что это обстоятельство связано с некоторыми различиями в состоянии поверхности образцов.

могло быть связано с возрастанием за счет прогревов или воздействия озона концентрации поверхностных центров рекомбинации, уровни которых, по данным рекомбинационных исследований, расположены на 0,04 *эв* ниже середины запрещенной зоны на поверхности. Необходимо отметить, что такая интерпретация этой особенности требует предположения о большой положительной величине поверхностного электростатического потенциала ($\sim 0{,}1$ *в*), соответствующей образованию слоя истощения на исследовавшихся образцах дырочной проводимости. Такие слои характерны для этих образцов при комнатных температурах, но обычно переходят в слои обогащения при низких температурах. Следует, однако, учесть специфическое состояние поверхности изучавшихся образцов, обусловленное предшествующим прогревом в вакууме или влиянием озона.

В дальнейшем более подробное исследование примесной поверхностной фотопроводимости было проведено в работе [222]. При этом было обращено особое внимание на устранение возможных погрешностей эксперимента за счет влияния рассеянного света, полос поглощения атмосферной влаги, углекислого газа и органических соединений, входящих в состав вакуумного масла и смазок.

Была вновь измерена и количественно проанализирована зависимость наблюдаемой примесной фотопроводимости от толщины образца. Было показано, что увеличение толщины образца приводит к резкому уменьшению сигнала примесной фотопроводимости — на порядок больше, чем это предсказывается расчетом в случае объемной фотопроводимости.

Специально был исследован вопрос об инерционности примесной поверхностной фотопроводимости. Было установлено, что при частотах модуляции света выше 100 *гц* сигнал фотопроводимости хорошо описывается известным выражением:

$$V_f = \frac{V_0}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau)^2}}, \tag{24.3}$$

где V_0 — сигнал, измеренный при постоянном световом потоке, V_f — сигнал, измеренный при частоте модуляции света f.

При более низких частотах наблюдаются заметные отклонения измеренного сигнала от описываемого соотношением (24.3), свидетельствующие о влиянии более медленного процесса.

Исследования при импульсном возбуждении фотопроводимости показали, что наряду с участками быстрого нарастания и спада фотопроводимости, с длительностью порядка миллисекунды, имеются участки медленного нарастания и спада, с длительностью порядка наблюдавшейся ранее В. Спиром [220]. Постоянная времени τ быстрого процесса лежала в пределах (1 ÷ 10) *мсек*, заметно падая с ростом уровня инъекции и увеличением длины возбуждающего света.

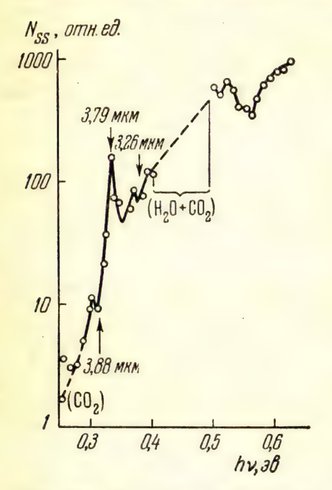


Рис. 24.4. Распределение поверхностных состояний по их энергетическим положениям в запрещенной зоне на поверхности по данным измерений примесной поверхностной фотопроводимости.

Все эти данные свидетельствовали о достаточно сложной природе электронных процессов, связанных с примесной поверхностной фотопроводимостью германия, в которых принимают участие поверхностные состояния с различными временами релаксации и, видимо, различной природы. Основные данные о спектральной зависимости примесной поверхностной фотопроводимости были получены в рассматриваемой работе при частоте модуляции светового потока, равной 440 *гц*, т. е. относились только к наименее инерционной части фотопроводимости. На рис. 24.4 приведен результат пересчета наблюдаемого спектра примесной поверхностной фотопроводимости к величине, пропорциональной относительной концентрации поверхностных уровней данного энергетического положения в запрещенной зоне. По оси абсцисс отложена энергия фотона, соответствующая энергетическому расстоянию от верха валентной зоны до поверхностных уровней или от поверхностных уровней до

дна зоны проводимости на поверхности. Необходимо отметить два существенных обстоятельства.

Во-первых, масштаб по оси ординат логарифмический, так что линейность рассматриваемой зависимости соответствовала бы экспоненциальному росту концентрации поверхностных уровней по мере удаления их энергетического положения от середины запрещенной зоны на поверхности.

Во-вторых, отсутствие данных о величине поверхностного электростатического потенциала и весьма вероятных его изменений при освещении затрудняет возможность получения однозначного ответа на вопрос, связана ли наблюдаемая фотопроводимость с переходами электронов из валентной зоны на поверхностные состояния, или с их переходами с поверхностных состояний в зону проводимости.

Если исходить из факта обнаружения в ряде работ [204, 128] приповерхностного слоя обогащения на германии *p*-типа при рассматриваемых температурах ($\sim 100°$ K), то более вероятным представляется первый процесс, т. е. переход электронов из валентной зоны на поверхностные уровни. При этом пик в области 0,33 *эв* (3,79 *мкм*) как будто говорит о проявлении ранее обнаруженного дискретного уровня с энергетическим положением 0,04 *эв* ниже середины запрещенной зоны на поверхности. Однако при бо́льших энергиях квантов могут вступить в игру и переходы электронов с поверхностных уровней в зону проводимости. Это привело бы к искажению полученного распределения поверхностных уровней по их энергетическим положениям в сторону занижения относительных концентраций уровней, переходы на которые соответствуют бо́льшим энергиям фотонов. Возможно, что отклонение от экспоненциальности функции распределения поверхностных состояний по энергиям и некоторые особенности на части кривой, соответствующей бо́льшим энергиям фотонов, связаны с отмеченным обстоятельством.

В работах [130] исследовалось гашение поверхностной примесной, а также и собственной фотопроводимости стационарной подсветкой различного спектрального состава. Было установлено, что гашение поверхностной

фотопроводимости стационарной подсветкой максимально, когда гасящее излучение близко по своему спектральному составу к излучению, вызывающему основной сигнал фотопроводимости. Было обнаружено также гашение собственной фотопроводимости при стационарной подсветке фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны германия. При этом спектры гашения по своей форме весьма близки к спектру примесной поверхностной фотопроводимости. Оба эти факта служат дополнительным подтверждением заключению о том, что примесная поверхностная фотопроводимость является результатом ионизации поверхностных центров и обусловленного этой ионизацией изменения поверхностного заряда.

Весьма интересным является установленный в этих работах факт существования хорошо выраженного пика поверхностной фотопроводимости, отсутствующего на толстых образцах, при энергии кванта 0,76 *эв* (длина волны 1,64 *мкм*), т. е. немногим превышающей ширину запрещенной зоны в германии при температуре исследований (77° К). Появление этого пика как на самой спектральной кривой фотопроводимости, так и в спектре гашения является достаточно убедительным доказательством существования поверхностных центров захвата, уровни которых расположены вне пределов запрещенной зоны, выше дна зоны проводимости и ниже потолка валентной зоны на поверхности.

Наконец, в работе [224] исследовалась фотопроводимость совместно с фото-ЭДС Холла тонких образцов германия при низких температурах. Показано, что фотопроводимость, возникающая при освещении светом в области собственного поглощения, обусловлена изменением поверхностной проводимости в результате преимущественного захвата неосновных неравновесных носителей заряда на уровни поверхностных дефектов.

§ 25. Результаты исследований поверхностной рекомбинации в германии и кремнии

Экспериментальные данные о зависимости скорости поверхностной рекомбинации на германии от поверхностного электростатического потенциала были получены

в очень большом количестве работ [M10, M11, M12]. Наиболее общим их результатом является получение этой зависимости в виде колоколообразных кривых, приведенных на рис. 25.1 и 25.2, более или менее близких к ожидаемым из теоретических соображений. В ряде случаев экспериментальные кривые с довольно большой степенью однозначности могут быть представлены суммой двух теоретических кривых (рис. 25.3).

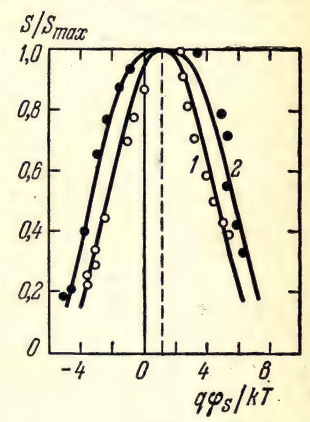


Рис. 25.1. Зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала для образца германия, протравленного в CP-4. Температуры измерений: для кривой *1* — 289° K, для кривой *2* — 264° K. Теоретические кривые построены при следующих значениях параметров: $q\xi/kT_{1,2} = 1{,}1$; $\varepsilon_{t1}/kT_1 = 4{,}8$; $\varepsilon_{t2}/kT_2 = 5{,}8$.

Параметры рекомбинационных кривых, полученных разными исследователями в различных лабораториях, несколько отличаются друг от друга и зависят от характера поверхностной обработки и условий проведения эксперимента. В то же время было установлено, что, при обеспечении необходимой стандартизации поверхностной обработки и воспроизводимых и хорошо контролируемых условий газового окружения, рекомбинационные кривые воспроизводятся с достаточно хорошей точностью [M10].

Согласно результатам теоретического анализа, наиболее достоверной величиной, которая может быть получена из зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала, является отношение сечений захвата носителей заряда рекомбинационным центром. Положение максимума рекомбинационной кривой определяется условием:

$$\left(\frac{q\varphi_S}{kT}\right)_{S\,\max} = \frac{q\xi}{kT} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right), \qquad (25.1)$$

где константы захвата α_p и α_n представляют собой произведения сечений захвата на средние тепловые скорости дырки и электрона.

Соотношение (25.1) справедливо для поверхностных рекомбинационных центров с дискретным энергетическим уровнем и систем непрерывно распределенных поверхностных уровней в случае, если сечения захвата электрона и дырки на них не зависят от энергетического положения уровней. В таблице 25.1 приведены, найденные экспериментально

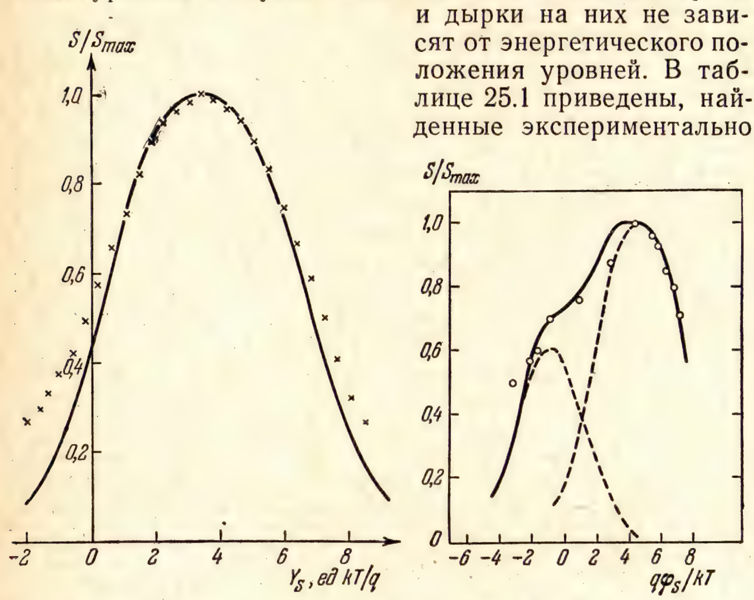


Рис. 25.2. Зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала для образцов германия, протравленного в H_2O_2. Параметры теоретической кривой: $q\xi/kT = 1{,}3$; $\varepsilon_t/kT = 4{,}9$.

Рис. 25.3. Скорость поверхностной рекомбинации в зависимости от поверхностного потенциала при совместном действии двух центров рекомбинации.

по положению $S_{\max}$, значения отношений сечений захвата для германия при комнатных температурах. При этом предполагалось, как это обычно делается, что средние тепловые скорости электрона и дырки равны между собой. Видно, что результаты достаточно близки друг к другу, особенно если учесть экспоненциальную связь между величиной отношения сечений и экспериментально определяемым значением $(q\varphi_s/kT)_{S\max}$.

Вторым характеристическим параметром рекомбинационной кривой является ее полуширина, т. е. ширина

Таблица 25.1

Величины отношения сечений захвата, полуширины рекомбинационной кривой и энергетического положения уровня по результатам измерения скорости поверхностной рекомбинации на германии $T \approx 300°$ K

№	Вид поверхностной обработки	$\frac{\sigma_p}{\sigma_n}$	Полуширина рекомбин. кривой	ε_t, ед. kT	Источник
1	СР-4 свеж.	10	—	4	[201]
2	СР-4 состаренн.	$4 \div 2{,}5$	~ 7	$3 \div 6$	[202]
3	H_2O_2 состаренн.	40	~ 8	3	[50]
4	H_2O_2 состаренн.	$1{,}5 \div 6$	$5 \div 7$	$3 \div 4{,}5$	[65]
5	СР-4 состаренн.	$20 \div 80$	~ 6	4,7	[205]
6	СР-4 состаренн.	100	—	3,2	[213, М11]
7	СР-4 состаренн.	20	~ 7	2,5	[203]
8	СР-4 состаренн.	$30 \div 40$	~ 8	$4{,}5 \div 6$	[237]
9	H_2O_2 состаренн.	10	$8 \div 9$	$3 \div 4{,}5$	[238, М10]
10	$HF + H_2O_2$	$10 \div 6$	$5 \div 6$	$3 \div 4$	[218]

на уровне половины высоты. Как следует из таблицы 25.1, полученные разными авторами значения этой величины также различаются не слишком сильно и лежат в пределах от 6 до 8 единиц kT. Абсолютная величина полуширины рекомбинационной кривой позволяет сделать выбор между указанными выше двумя возможностями: рекомбинацией посредством дискретных поверхностных уровней и посредством системы уровней, непрерывно распределенных по их энергетическому положению в запрещенной зоне на поверхности. В последнем случае, как это следует из теоретического рассмотрения § 6, полуширина рекомбинационной кривой должна определяться уравнением:

$$\frac{\operatorname{sh}\left[a\left(\frac{q(\varphi_{S^{1/2}} - \varphi_{S\,\max})}{kT}\right)\right]}{\operatorname{sh}\left[\frac{q(\varphi_{S^{1/2}} - \varphi_{S\,\max})}{kT}\right]} = \frac{a}{2}. \qquad (25.2)$$

Здесь $(q\varphi_{S\max}/kT)$ — величина поверхностного потенциала, соответствующая максимальному значению скорости поверхностной рекомбинации, а $(q\varphi_{S^{1/2}}/kT)$ — величина

поверхностного потенциала, соответствующая половине ее максимального значения, a — параметр, входящий в показатель функции распределения уровней по их энергетическому положению в запрещенной зоне.

Величины параметра «a» по данным о захвате, рассмотренным в предыдущем параграфе, лежат в пределах от 0,1 до 0,4. При таких малых значениях этого параметра решения уравнения (25.2) дают значения полуширины рекомбинационной кривой, лежащие в диапазоне от 4,4 до 4,9 единиц kT. Это значительно меньше экспериментально наблюдаемых величин. Правда, такая рекомбинационная кривая соответствовала бы только одной системе непрерывно распределенных поверхностных уровней, тогда как этих систем в действительности две. Можно показать, что сумма двух теоретических рекомбинационных кривых малой полуширины и с несколько разными положениями максимумов весьма мало отличается от теоретической рекомбинационной кривой, полуширина которой лежит между полутора и двумя полуширинами составляющих ее кривых. Однако такое предположение представляется довольно искусственным, поскольку отношения сечений захвата обеих систем уровней должны при этом различаться весьма незначительно, а максимальные значения скоростей поверхностной рекомбинации должны практически совпадать между собой. При невыполнении этих условий суммарная кривая имела бы провал посередине и была бы резко асимметричной. Решающим же аргументом против этого предположения является отсутствие корреляции между изменениями максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации и концентрациями поверхностных уровней, определяемых из данных по захвату, которое будет обсуждаться в следующем параграфе.

Учитывая все эти соображения, можно утверждать, что наблюдаемые в эксперименте рекомбинационные кривые не могут быть объяснены в предположении о рекомбинации посредством систем поверхностных уровней, непрерывно распределенных по их энергетическому положению в запрещенной зоне. В то же время они всегда могут быть более или менее удовлетворительно аппроксимированы теоретическим соотношением, выведенным

для дискретных поверхностных уровней:

$$S = \frac{N_t(\alpha_p \alpha_n) \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^{-1})}{\operatorname{ch} \frac{q(\varphi_S - \xi)}{kT} + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}. \tag{25.3}$$

На рис. 25.1 и 25.2, наряду с экспериментальными точками, показаны сплошными линиями аппроксимирующие их теоретические кривые, соответствующие этому соотношению. Вообще говоря, на практике встречаются три различных случая. Первый, показанный на рис. 25.1 и 25.2, соответствует удовлетворительному совпадению экспериментальных значений и теоретической кривой без каких-либо дополнительных предположений. Второй, изображенный на рис. 25.4, соответствует такому согласию только при предположении о существовании дополнительного рекомбинационного процесса, характеризующегося отсутствием сколько-нибудь выраженной зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала. Поскольку величины скорости поверхностной рекомбинации, характерные для этого процесса, обычно невелики, то даже если и не выделять эту компоненту в экспериментальной рекомбинационной кривой, ее искажающее влияние не очень велико. Теоретическая кривая на рис. 25.4 построена в предположении существования компоненты, не зависящей от поверхностного потенциала. Наконец, третий случай соответствует

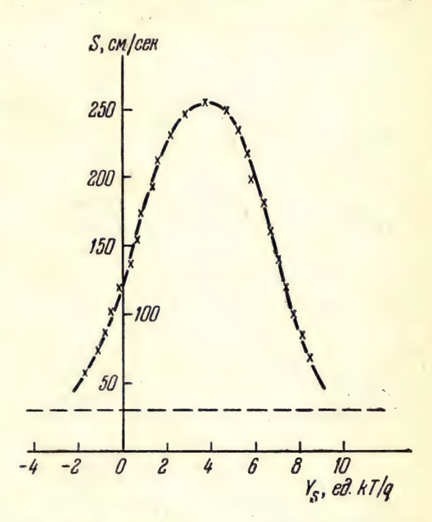


Рис. 25.4. Скорость поверхностной рекомбинации (абсолютные значения) в зависимости от Y_S. Параметры теоретической кривой: $q\xi/kT = 1{,}3$; $\varepsilon_t/kT = 4{,}7$.

возможности произвести более или менее однозначное разложение экспериментальной рекомбинационной кривой на составляющие ее элементарные теоретические кривые. Этот, встречающийся много реже, случай представлен рис. 25.3, где сплошной линией показана суммарная теоретическая кривая, а составляющие ее элементарные — пунктиром.

При рекомбинации посредством дискретных поверхностных уровней полуширина рекомбинационной кривой определяется энергетическим положением уровня в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{2}=\frac{1+\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t-q\xi}{kT}\right)}{\operatorname{ch}\frac{q\left(\varphi_{S^{1/2}}-\xi\right)}{kT}+\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t-q\xi}{kT}\right)}, \qquad (25.4)$$

где $\varphi_{S^{1/2}}$ представляют собой значения поверхностного потенциала, соответствующие значениям скорости поверхностной рекомбинации, равным половине от максимального. Так как

$$\frac{q\varphi_{S\max}}{kT}=\frac{q\xi}{kT},$$

то первый гиперболический косинус в знаменателе (25.4) может быть записан и в иной форме:

$$\operatorname{ch}\left[\frac{q(\varphi_{S\max}-\varphi_{S^{1/2}}}{kT}\right].$$

Единственным неизвестным уравнения (25.4) является энергетическое положение уровня ε_t/kT, поскольку величина $q\xi/kT$ определена ранее по положению максимума рекомбинационной кривой. Однако, в силу двузначности гиперболического косинуса, ему будут удовлетворять два значения ε_t, из которых только одно имеет физический смысл.

Выбор этого действительного значения должен быть произведен на основании каких-либо дополнительных данных. В принципе возможны три типа экспериментальных данных при помощи которых может быть произведен этот выбор.

Во-первых, это могло бы быть совпадением одной из полученных величин энергетического положения уровня

с положением точки перегиба на одновременно измеренной кривой захвата. Как отмечалось выше, такие точки перегиба не обнаруживаются в эксперименте, так что эта возможность практически не реализуется.

Во-вторых, энергетическое положение рекомбинационного уровня может быть независимо определено по температурной зависимости времени релаксации процесса изменения его заполнения в результате воздействия импульсного поперечного поля. Применение этого метода для независимого определения энергетического положения рекомбинационного уровня означает использование следующих двух допущений: 1) предположения о том, что в экспериментах с воздействием импульсного эффекта поля происходит изменение заполнения именно дискретных рекомбинационных уровней, 2) предположения о том, что по какой-то причине изменение в заполнении всех остальных уровней захвата, наблюдаемых в квазиравновесном эффекте поля, не сказывается на результатах исследования методом импульсного эффекта поля. В принципе можно, разумеется, придумать модель поверхности, отвечающую обоим этим допущениям, однако вопрос об адекватности такой модели действительности остается открытым, особенно в связи с предложенной в § 23 иной интерпретацией результатов экспериментов по методу импульсного эффекта поля.

В работе [209] метод импульсного эффекта поля был применен совместно с измерениями скорости поверхностной рекомбинации. В таблице 25.2 приведены данные об энергетических положениях уровней, полученных из обоих типов измерений, из которых видно, что одно из значений, найденных из рекомбинационных данных, находится в удовлетворительном согласии с данными импульсного эффекта поля.

Наконец, третий возможный метод основан на исследовании температурной зависимости максимального значения скорости поверхностной рекомбинации. Нетрудно убедиться, что в предположении о независимости сечений захвата от температуры и при типичных для рекомбинационных кривых значениях величины

$$\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right) > 1,$$

Таблица 25.2

Энергетическое положение рекомбинационного уровня и сечения захвата на него электрона, определенные из рекомбинационных измерений и данных импульсного эффекта поля

№ образца	Рекомбинационные измерения			Импульсный эффект поля	
	σ_n, $см^2$	ε_t, ед. kT			
		по полуширине рекомбин. кривой	по температурной зависимости S_{max}	ε_t, ед. kT	σ_n, $см^2$
1	$6 \cdot 10^{-18}$	6,4	6,3	7,1	$1 \cdot 10^{-19}$
1	$4 \cdot 10^{-15}$	0,9	—	1,5	$3 \cdot 10^{-15}$
2	$2 \cdot 10^{-19}$	8	7,2	7,3	$2 \cdot 10^{-19}$
2	—	1,2	1,3	—	—
3	$1 \cdot 10^{-14}$	−1,7	−2	−2	$2 \cdot 10^{-15}$
4	$5 \cdot 10^{-18}$	5,8	6	5	$1 \cdot 10^{-18}$
4	$2 \cdot 10^{-15}$	−2,8	—	−3	$1 \cdot 10^{-14}$

выражение для максимального значения скорости поверхностной рекомбинации приводится к виду:

$$S_{max} = \text{const}\, T^{-1} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right) = \text{const}\, T^{-1} \exp\left(\frac{\frac{1}{2}E_g - E_t}{kT}\right), \quad (25.5)$$

где $^1/_2 E_g$ — половина ширины запрещенной зоны, или, точнее, энергетическое расстояние от дна зоны проводимости до положения уровня Ферми в собственном полупроводнике.

На рис. 25.5 приведены примеры экспериментальных результатов исследования температурной зависимости максимального значения скорости поверхностной рекомбинации, а в таблице 25.2 данные об энергетических положениях рекомбинационных уровней, определенных таким способом. Необходимо отметить, что для обоих последних методов весьма существенным является обеспечение постоянства концентраций рекомбинационных центров в ходе температурных измерений. Как будет показано далее, это требует либо хорошей стабилизации

состояния поверхности образцов за счет длительной выдержки их на воздухе после травления, либо очень высокого вакуума при измерениях.

Третьей величиной, которую нам дает рекомбинационная кривая, является само максимальное значение скорости поверхностной рекомбинации, определяемое соотношением:

$$S_{\max} = \frac{N_t (\alpha_p \alpha_n)^{1/2} \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^{-1})}{1 + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}. \tag{25.6}$$

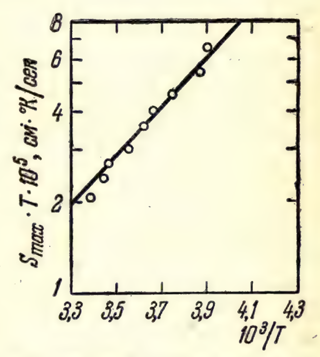


Рис. 25.5. Зависимость $S_{\max}T$ от обратной температуры для образца рис. 25.1.

В качестве характерных значений максимальной величины скорости поверхностной рекомбинации для германия можно назвать 250—350 *см/сек* после тщательного травления в смесях с плавиковой кислотой (СР-4 и т. п.) и от десятков до 100 *см/сек* в растворах перекиси водорода со щелочью. Отклонения от оптимальных режимов травления, присутствие ионов тяжелых металлов в составе травителей или промывочной воде, а также различные последующие воздействия окружающей среды могут приводить, как будет показано далее, к существенному возрастанию максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации.

Из $S_{\max}$ может быть получена величина произведения $N_t (\alpha_p, \alpha_n)^{1/2}$, и поскольку отношение констант захвата известно, для раздельного определения всех трех входящих в это произведение величин необходимо только еще одно уравнение.

О необоснованности, а как далее будет видно, и некорректности определения концентрации рекомбинационных центров N_t по наклону соответствующего участка кривой захвата достаточно подробно говорилось ранее. В связи с этим приходится констатировать, что определенные таким способом в большом количестве работ и приведенные

в таблицах книг [M11, M12] значения концентраций поверхностных центров рекомбинации $\sim 10^{10} \div 10^{11}$ *см*$^{-2}$ на германии не могут рассматриваться в качестве достоверных. Соответственно, не могут претендовать на безусловную достоверность найденные с использованием этих значений концентраций центров величины эффективных сечений захвата дырки $\sim 10^{-14} \div 10^{-15}$ *см*^{2} и электрона $10^{-15} \div 10^{-16}$ *см*^{2}. Если действительные значения концентраций поверхностных рекомбинационных центров существенно меньше, как это можно ожидать из анализа данных по квазиравновесному захвату, то величины сечений захвата должны быть, соответственно, больше.

В уже упоминавшейся работе [209] исследования поверхностной рекомбинации и квазиравновесного захвата были совмещены с исследованиями релаксации импульсного эффекта поля при больших сигналах. Предполагая, что все три величины обусловлены процессами посредством одних и тех же дискретных поверхностных уровней (кроме квазиравновесного захвата, для интерпретации которого необходимо введение дополнительных групп уровней), можно было бы проверить совместность результатов этих экспериментов. Автор цитированной работы не ставил, однако, перед собой такой задачи, ограничившись использованием дополнительной информации из данных импульсного эффекта поля лишь для более обоснованного выбора одного из двух возможных значений энергетического положения рекомбинационного уровня. Как уже отмечалось выше, оценка концентраций этих уровней производилась только по данным квазиравновесного захвата, с присущими этому способу неопределенностью и произволом в выборе определяемой величины. Вследствие этого показанная в работе возможность получить удовлетворительное соответствие результатов исследования поверхностной рекомбинации и релаксации при импульсном эффекте поля существенно теряет в своей убедительности. При этом необходимо отметить, что сами полученные величины в ряде случаев существенно отличаются от значений, приведенных в таблицах 23.1 и 25.1.

В ряде работ [66, 212] исследования температурной зависимости скорости поверхностной рекомбинации были

выполнены в несколько более широком температурном интервале, чем это упоминалось выше, особенно в сторону более низких температур. На рис. 25.6 приведены результаты таких исследований для двух различных состояний поверхности образца [66]. Эти результаты находятся в общем качественном согласии с теоретическими

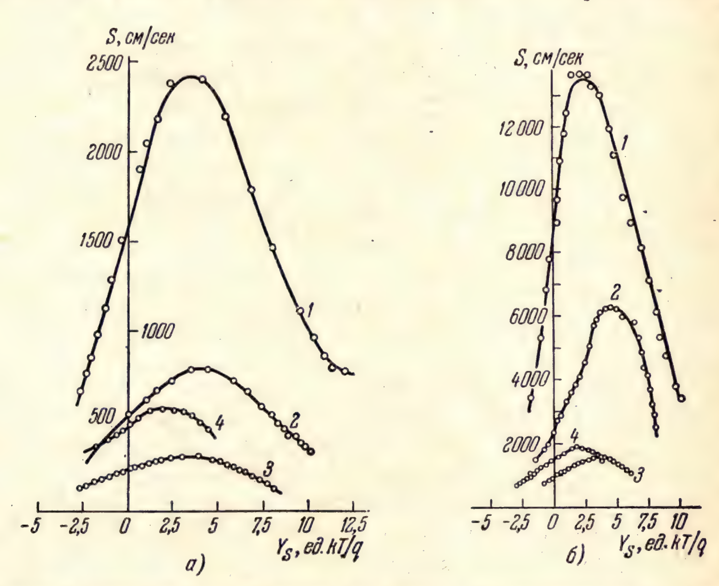


Рис. 25.6. Рекомбинационные кривые для образца, протравленного H_2O_2. Температуры измерений: *1* — 249° К, *2* — 274° К, *3* — 300° К, *4* — 328° К. *а*) Без предварительного прогрева; *б*) то же после прогрева образца в вакууме при 150° С.

предсказаниями и данными исследований в более узких температурных диапазонах. Однако их количественное соответствие предсказаниям теории значительно хуже. На рис. 25.7 показаны кривые зависимости $S_{\max}T$ от обратной температуры, соответствующие данным рис. 25.6.

Видно, что экспериментальные точки ложатся на прямые только в сравнительно узком температурном интервале, за пределами которого наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости. Возможно, что они связаны с изменениями концентраций рекомбинационных центров при изменениях температуры.

Обращает на себя внимание заметное изменение положения максимумов рекомбинационных кривых при изменениях температуры. В работе [212], где измерения были проведены при более низких температурах, эти сдвиги еще больше. Авторы обеих работ первоначально интерпретировали свои результаты в качестве непосредственного доказательства существования температурной зависимости отношения сечений захвата. В дальнейшем в книге [M12] была справедливо отмечена некорректность такой интерпретации экспериментальных данных.

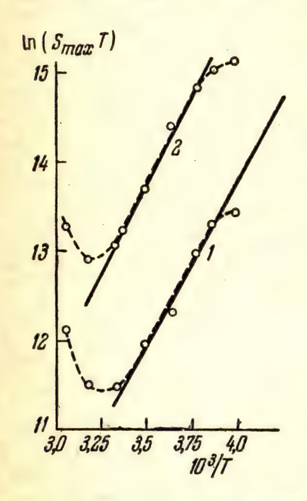


Рис. 25.7. Зависимость $S_{\max}T$ от обратной температуры по данным рис. 25.6,*а*) (кривая *1*) и 25.6,*б*) (кривая *2*).

Дело заключается в том, что сдвиги максимумов рекомбинационных кривых интерпретировались при помощи соотношения (25.3), пригодного для малых уровней инъекции. Вследствие резкой температурной зависимости собственной концентрации носителей заряда n_i условия возбуждения, соответствующие малым значениям уровня инъекции при комнатных температурах ($\delta = \Delta n/n_i \approx 0{,}03 \div 0{,}1$), соответствуют высоким уровням инъекции при пониженных температурах. Так, например, при температуре 250° K, даже с учетом уменьшения величины Δn примерно на порядок, за счет роста скорости поверхностной рекомбинации (см. рис. 25.6) уровень инъекции возрастет до единиц, т. е. станет достаточно большим. При этом необходимо пользоваться уже общим соотношением для любых уровней инъекции (6.64). При высоких значениях уровня инъекции положение максимума рекомбинационной кривой будет смещено на величину, равную $\ln \lambda$, и определяется условием:

$$Y_{S\max} = \frac{q\xi}{kT} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_n}\right). \qquad (25.7)$$

Кроме отмеченной, имеется и еще одна возможность некорректности в интерпретации экспериментальных

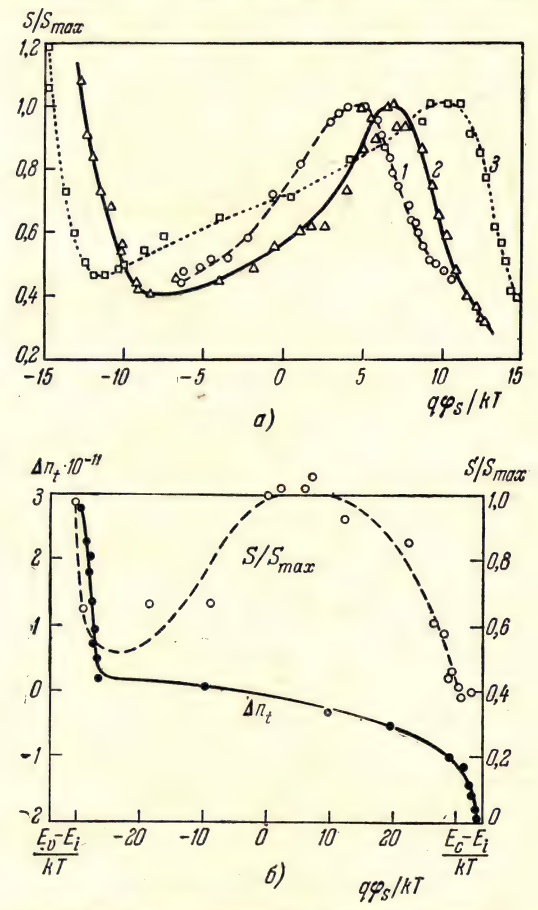


Рис. 25.8. Рекомбинационные кривые и кривые захвата для образца, протравленного в СР-4. *а*) Температуры измерений: *1* — 282° К, *2* — 246° К, *3* — 220° К; *б*) температура измерений 120° К.

данных, связанная с эффектом прилипания носителей заряда на объемных центрах прилипания, который может стать существенным при пониженных температурах.

Этот эффект приводит к нарушению условия $\Delta p = \Delta n$ в объеме полупроводника, вследствие чего введение единой скорости поверхностной рекомбинации становится невозможным (см. § 6). Последнее обстоятельство как будто не имело места в рассматриваемых экспериментах, так как использовавшийся при их проведении германий был весьма чистым, а полученные при разных температурах рекомбинационные кривые могут быть удовлетворительно аппроксимированы при одном и том же положении рекомбинационного уровня $\varepsilon_t = 5{,}5\,kT$ (при 300° К). В то же время данные рис. 25.6 и 25.8 свидетельствуют как будто о наличии температурной зависимости отношения сечений захвата, точнее — констант захвата, если при пониженных температурах эту величину определять по соотношению для высоких уровней инъекции (25.7).

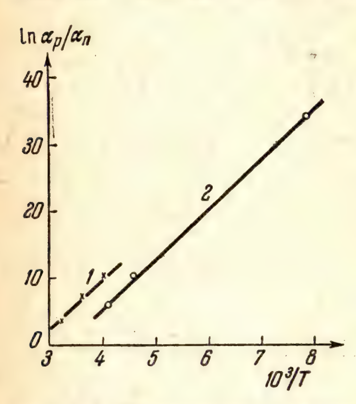


Рис. 25.9. Температурная зависимость отношения констант захвата, рассчитанная с учетом величины уровня инъекции. Кривая *1* — по данным работы [66], кривая *2* — по данным работы [212].

На рис. 25.9 приведены оцененные по данным работ [66, 212] значения логарифма отношений констант захвата в зависимости от обратной температуры. Хотя экспериментальных точек слишком мало, для того чтобы считать полученную линейную зависимость надежно установленной, наклоны отрезков прямых совпадают достаточно хорошо. Это тем более удивительно, что два отрезка прямых соответствуют результатам измерений образцов разного типа проводимости с различной обработкой поверхности и при проведении измерений разными методами. Заключение об экспоненциальной зависимости отношения сечения захвата или, что эквивалентно, одного из сечений захвата от температуры было сделано также в работах [206, 211] на основании анализа данных о поверхностной рекомбинации и кинетике фотопроводимости и эффекта поля.

Исследования поверхностной рекомбинации при повышенных уровнях инъекции проводились в ряде работ [226, 228] в области комнатных температур. Основным результатом этих исследований является непосредственное подтверждение смещения максимума рекомбинационной кривой на величину, равную ln λ, при переходе от малых

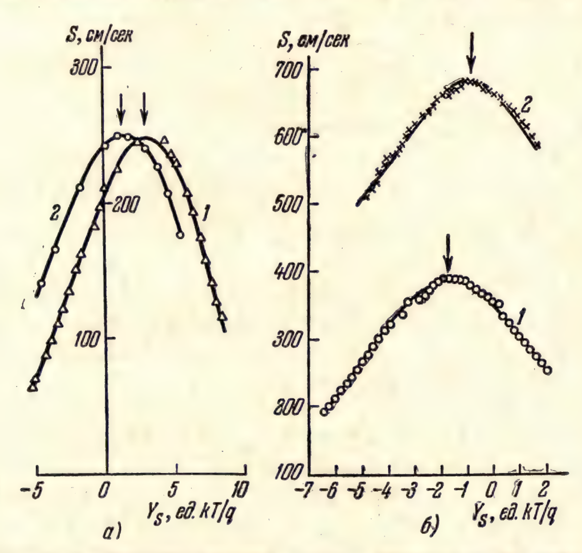


Рис. 25.10. Рекомбинационные кривые, измеренные при разных уровнях инъекции. *а*) Образец дырочной проводимости $\lambda = 5$; *1* — $\delta = 0{,}1$, *2* — $\delta = 4{,}3$; *б*) образец электронной проводимости $\lambda = 0{,}375$; *1* — $\delta = 0{,}09$, *2* — $\delta = 1{,}85$.

к большим уровням инъекции. На рис. 25,10, *а* показано подобное смещение влево для образца дырочной проводимости [226], тогда как для образцов электронной проводимости наблюдалось аналогичное смещение рекомбинационной кривой вправо, в соответствии с отрицательным значением величины ln λ в этом случае (рис. 25.10, *б*).

Все сказанное до сих пор относилось к поверхности германия, покрытой пленкой его окисных соединений, возникающей в ходе обычного окислительно-растворительного травления.

В работах [225, 229] была сделана попытка получения поверхности германия, покрытой пленками иной химиче-

ской природы, однако такие поверхности оказывались весьма дефектными. Первым, представляющим известный интерес, опытом можно, по-видимому, считать разработку метода сульфидирования поверхности германия посредством реакции с газообразным сероводородом [230]. Этот метод обеспечивает получение относительно мало дефектной реальной поверхности германия, поскольку сероводород реагирует с окислами германия, так что при одном и том же реагенте и в одном реакторе можно было совместить травление поверхности и последующее выращивание пленки сульфида германия. Дифрактограммы образцов с такими пленками показали, что пленки имеют кристаллическую структуру, соответствующую моносульфиду германия.

Исследования поверхности германия, покрытой такой пленкой, были проведены по методу эффекта поля на синусоидальном напряжении, совмещенному с измерением стационарной фотопроводимости. В результате было установлено, что поверхность образцов имеет сильно выраженную электронную проводимость, причем величина поверхностного электростатического потенциала не ниже $+7\ kT/q$ при комнатной температуре. Подвижность эффекта поля лежит в пределах 750—850 *см²/в·сек*, что свидетельствует о довольно значительных концентрациях поверхностных центров захвата. По этой причине в методе эффекта поля не удавалось достичь минимума проводимости при воздействии постоянным поперечным электрическим полем с напряженностью, близкой к пробивной напряженности слюды. Скорость поверхностной рекомбинации на таких образцах лежала в пределах от 80 до 110 *см/сек* и практически совершенно не зависела от поверхностного потенциала в том относительно небольшом диапазоне его изменений, который удавалось реализовать на опыте. На осциллограмме рис. 25.11 эта особенность проявляется в параллельности кривых эффекта поля в темноте и на свету.

Замечательной особенностью полученных образцов является чрезвычайная стабильность их свойств при различных внешних воздействиях. В отличие от германия, покрытого пленками окисных соединений, все перечисленные характеристики сульфидированной поверхности

практически не изменялись в результате прогревов при 650° К и при длительных выдержках во влажной атмосфере. Изменения поверхностных свойств начинаются в результате прогревов при 675—700° К, при которых идет возгонка пленки моносульфида германия. При этом скорость поверхностной рекомбинации растет до 700 *см/сек*, а подвижность эффекта поля падает практически до нуля.

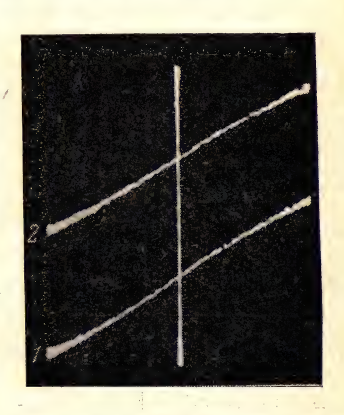


Рис. 25.11. Кривые эффекта поля в темноте (*1*) и при освещении (*2*) образца германия, покрытого пленкой сульфида германия.

По своей стабильности поверхность германия, покрытая пленкой моносульфида, уступает только поверхности, покрытой пленкой тетрагональной двуокиси германия [231]. Обе поверхности сходны также в отношении абсолютной величины скорости поверхностной рекомбинации и ее независимости от поверхностного потенциала. Последняя поверхность имеет, однако, одно существенное преимущество перед поверхностью германия, покрытой пленкой моносульфида. Границе раздела германий — тетрагональная форма двуокиси германия соответствуют значительно меньшие концентрации быстрых центров захвата.

Данные о скорости поверхностной рекомбинации на кремнии отличаются значительно меньшим единообразием и определенностью. Это относится, прежде всего, к величинам максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации, которые по данным разных исследователей лежат в пределах от 100—200 *см/сек* до 1000—2000 *см/сек*. Не меньшее разнообразие имеется и в виде найденных экспериментально зависимостей скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала. Необходимо подчеркнуть, что получение последних в достаточно широком диапазоне изменения поверхностного потенциала встречает значительные трудности вследствие более высоких концентраций

поверхностных центров захвата на кремнии по сравнению со случаем германия.

В работе [232] изменение поверхностного потенциала достигалось за счет изменения газового окружения и предварительной химической обработки поверхности образцов. Как будет видно из дальнейшего, такой метод может приводить к изменению концентраций, а иногда даже и природы рекомбинационных центров, определяющих поверхностную рекомбинацию при разных значениях поверхностного потенциала. В работах [67, 206, 223, 233, 234, 235] поверхностный потенциал изменялся в довольно значительных пределах за счет эффекта поля. Полученные сложные кривые зависимости $S = f(Y_S)$ интерпретировались в предположении о двух или даже трех дискретных рекомбинационных уровнях. Пример такой зависимости и ее интерпретации несколькими элементарными кривыми приведен на рис. 25.12. Очевидно, что такая интерпретация отнюдь не может рассматриваться в качестве достаточно однозначной.

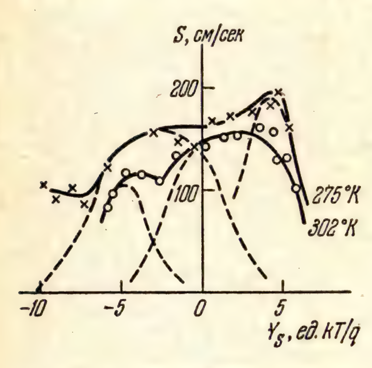


Рис. 25.12. Зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного электростатического потенциала на кремнии.

Можно думать, что основные закономерности поверхностных электронных процессов на кремнии в общем такие же, как для германия. Однако их исследование сильно осложняется большим разнообразием дефектов границы раздела кремний — пленка окисных его соединений, а также и особенностями энергетической структуры самого кремния (более широкая запрещенная зона, более глубокие примесные уровни в объеме). В связи с этим получение надежных и воспроизводимых данных о поверхностных электронных процессах на кремнии станет, видимо, возможным при исследованиях более чистых кристаллов кремния и после разработки более совершенных методов их поверхностной обработки.

§ 26. Изменения электронной структуры поверхности германия при некоторых внешних воздействиях

По-видимому, первым появившимся в литературе указанием на возможность изменения концентраций поверхностных центров рекомбинации путем неких внешних воздействий является статья [48] автора настоящей монографии. В этой работе отмечалось весьма значительное возрастание скорости поверхностной рекомбинации в результате прогревов образцов германия при температуре около 100° С в вакууме, сухом кислороде или воздухе. Прогревы во влажном воздухе приводили к незначительным изменениям, а возвращение скорости поверхностной рекомбинации после воздействия прогрева к ее исходному значению было относительно медленным (десятки часов) в сухой атмосфере и очень быстрым (десятки минут) во влажной атмосфере. Вскоре автором с сотрудниками [49] было установлено аналогичное влияние озонированного кислорода на концентрацию центров поверхностной рекомбинации, которая, как и в случае прогревов, заметно возрастала вследствие действия озона, затем тем быстрее возвращалась к исходной, чем выше была влажность окружающей атмосферы. Эти данные, так же как и последующие результаты систематического исследования влияния прогревов в вакууме, были получены на образцах протравленных в перекиси водорода со щелочью.

Исследование влияния озона и влажной атмосферы на концентрации поверхностных центров образцов германия сразу после их травления в растворах типа СР-4 было выполнено в работе [201]. В этой работе после кратковременного воздействия озона образцы находились в сухом кислороде, а затем — во влажном азоте и снова в сухом кислороде. Измерения поверхностного потенциала, кривых квазиравновесного захвата, фотопроводимости и эффекта поля при освещении производились в атмосфере сухого кислорода после предшествующих воздействий озона или влаги. Интерпретируя свои результаты в предположении о четырех группах дискретных уровней, авторы пришли к заключению, что концентрации двух из них, расположенных вблизи

середины запрещенной зоны, возрастают после воздействия как озона, так и влажной атмосферы.

Последний вывод находится в резком противоречии с описанным выше и частично обусловлен недоразумением, а частично связан с иной постановкой эксперимента, в котором исследовались не разовые воздействия данной атмосферы, а изменения состояния поверхности при периодическом повторении газового цикла Бардина — Брэттена, после того как эти изменения стали достаточно хорошо воспроизводиться. Отсутствие такой воспроизводимости после воздействия соответствующей атмосферы в первых циклах отмечают и сами авторы цитируемой работы. В дальнейшем данные этой работы были проанализированы в работе [236], где были выяснены причины получения ошибочного вывода. Оказалось, что часть данных работы [201], так же как и другой работы [237], неверно интерпретировалась авторами, тогда как при правильной интерпретации они свидетельствуют об уменьшении концентрации рекомбинационных центров при адсорбции воды. С другой стороны, некоторые данные работы [201] действительно соответствуют аномальному действию воды, но обусловлены нестабильностью слоя окисных соединений на свежепротравленной поверхности германия, периодически подвергаемой воздействию азота высокой степени влажности.

Обнаруженные изменения состояния поверхности образцов германия в результате низкотемпературных прогревов, воздействия озона и влаги открыли путь для разработки методов контролируемого изменения концентрации поверхностных состояний. Разработка же таких методов, если бы она оказалась осуществимой, представлялась весьма перспективной для изучения природы поверхностных состояний. Можно было рассчитывать также, что постановка экспериментов с контролируемым изменением концентраций поверхностных состояний разного типа позволит выявить целый ряд неясных вопросов, таких как дискретность или непрерывность распределений поверхностных уровней и т. п.

Такая программа была разработана и выполнялась на протяжении ряда лет автором монографии и группой его сотрудников. Первым пунктом этой программы, по-

требовавшим много времени и сил, являлась стандартизация поверхностной обработки образцов германия и начальных условий состояния газового окружения, с тем чтобы добиться достаточно хорошей воспроизводимости результатов измерений. Важность осуществления этого этапа с очевидностью вытекает из результатов предыдущих параграфов, где отмечались не только количественные, но даже качественные различия состояния поверхности образцов в разных экспериментах. Для достижения поставленной цели были возможно более точно определены условия всех операций поверхностной обработки образцов — их шлифовки и полировки, травления, промывки и сушки. При этом были выбраны такие условия поверхностной обработки, которые, наряду с удовлетворительной воспроизводимостью поверхностных свойств, обеспечивали бы выполнение требований, обязательных для проведения экспериментов по методу эффекта поля (общая плоскопараллельность граней и отсутствие макрорельефа поверхности). Наиболее удобным видом травления, в частности, оказалось травление в кипящей концентрированной перекиси водорода с контролируемой небольшой добавкой щелочи, которому в условиях комнатного воздуха соответствовали весьма малые начальные значения скорости поверхностной рекомбинации — порядка десятков *см/сек*. Характеристические размеры рельефа поверхности образцов не превышали при этом 0,5—1 *мкм*.

В качестве основного метода исследований был избран двусторонний эффект поля на больших синусоидальных сигналах в комбинации с измерениями стационарной фотопроводимости (см. § 12). Специальные исследования показали, что наиболее полно требованию воспроизводимости состояния поверхности образцов отвечает вакуум порядка $1 \cdot 10^{-6}$ *тор*. Поскольку в то же время стандартность такой среды легко контролируется, она и была принята отправной точкой всех описываемых ниже исследований. Степень воспроизводимости состояния поверхности исследуемых образцов может быть охарактеризована рис. 26.1, где приведены экспериментальные данные зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала для двух

различных образцов, прошедших стандартную обработку. При различии максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации на 15—20%, относительные значения S/S_{max}, а также положения максимумов рекомбинационных кривых и значения их полуширин лежали

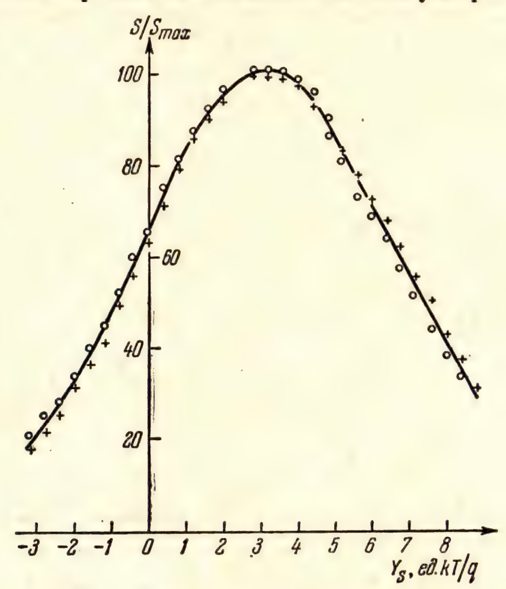


Рис. 26.1. Воспроизводимость результатов измерений скорости поверхностной рекомбинации на германии при стандартизированной поверхностной обработке (травление в H_2O_2). Вакуум $1\cdot10^{-6}$ *тор*. $S_{max\,1} = 260$ *см/сек* (обозн. кружками), $S_{max\,2} = 290$ *см/сек* (обозн. крестиками).

в пределах погрешности определения поверхностного электростатического потенциала, не превышающей для исследованных образцов $\pm 0{,}3\ kT/q$. То же можно сказать о кривых квазиравновесного захвата (рис. 26.2) и о равновесных значениях поверхностного электростатического потенциала в отсутствие поперечного электрического поля (табл. 26.1).

Следует отметить, что получавшиеся в этих исследованиях рекомбинационные кривые по своей форме не полностью соответствуют теоретической кривой для ди-

скретного рекомбинационного уровня. Это различие, однако, сравнительно невелико и может быть практически

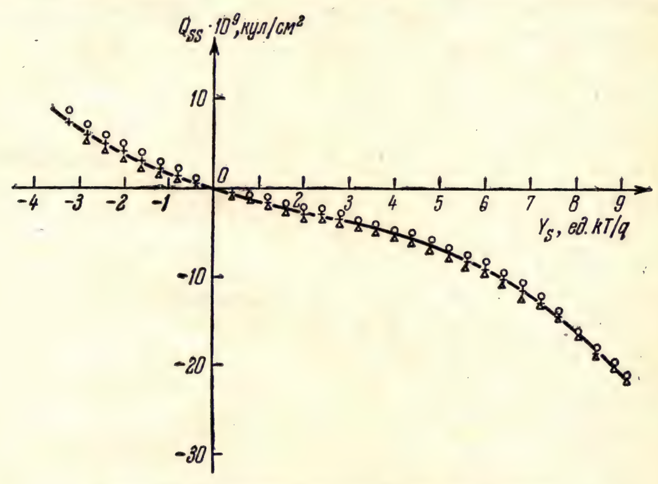


Рис. 26.2. Воспроизводимость данных по захвату.

полностью устранено, если принять, что экспериментальная рекомбинационная кривая является результатом сложения теоретической колоколообразной кривой и

Таблица 26.1

Воспроизводимость значений равновесного поверхностного электростатического потенциала и полного поверхностного заряда для образцов германия с одинаковой поверхностной обработкой. Вакуум $(1 \div 2)\cdot 10^{-6}$ *тор*, $T = 300°$ K, травление в H_2O_2

№ образца	Y_{S0}, ед. kT/q	$Q_{полн}\cdot 10^9$, *кул/см²*
3	2,6	1,7
5	2,4	1,4
13	2,0	1,1
28	2,4	1,3
46	2,2	1,6
52	2,5	1,8

некоторой добавки, не зависящей от поверхностного электростатического потенциала. Величина этой добавки, при том состоянии поверхности образца, которое было охарактеризовано выше в качестве исходного, не превышала обычно 10—15% от S_{max}. Как будет видно далее, доля скорости поверхностной рекомбинации, практически не зависящей от поверхностного потенциала, существенно зависит от состояния поверхности образцов и при определенных условиях может доходить до 100%. К вопросу о природе соответствующих ей рекомбинационных процессов мы обратимся несколько позже.

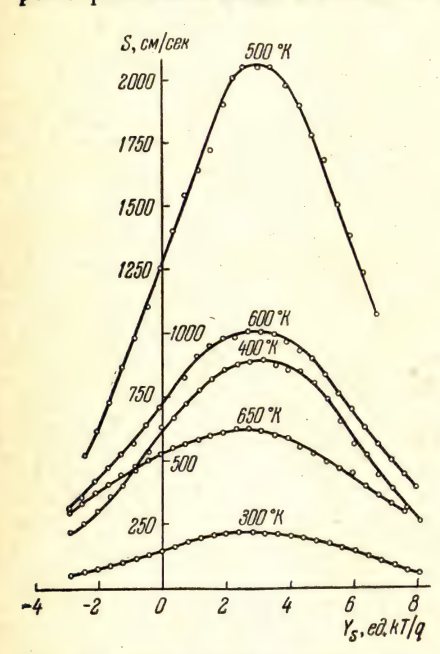


Рис. 26.3. Влияние кратковременных (5 *мин*) прогревов в вакууме на скорость поверхностной рекомбинации, измеренную при 300° К.

Само рассматриваемое исследование состояло из двух, в значительной мере независимых друг от друга, частей — изучения изменений в электронной структуре поверхности германия, обусловленных прогревами в вакууме [71, 198, 228, 238, 239, 240, 241, 242] и изучения влияния озонированного кислорода [49, 50, 239, 242, 243]. Прогревы в вакууме и некоторых других газовых атмосферах проводились при температурах, не превышающих 750° К. Как известно, прогревы при температурах ниже 500° С не приводят к существенным изменениям объемных свойств германия, особенно, если поверхность образцов не содержит сколько-нибудь значительных загрязнений атомами меди, никеля и некоторых других металлов. Для контроля отсутствия таких изменений

образцы, подвергавшиеся воздействию прогревов, перетравливались, после чего повторно измерялись их объемные свойства. Малая скорость поверхностной рекомбинации сразу после травления в H_2O_2 позволила бы заметить даже весьма небольшие изменения объемного времени жизни, практически совпадающего в этом случае с эффективным временем жизни образцов.

Влияние кратковременных (5 минут) прогревов в вакууме, при температурах прогревов до 650° К, на скорость поверхностной рекомбинации и квазиравновесный захват, измеренные при температуре 300° К, показаны на рис. 26.3 и 26.4. Видно, что существуют две области температур прогревов — до 500° К и выше, с качественно различным характером происходящих изменений. В результате прогревов до 500° К максимальное значение скорости поверхностной рекомбинации и общий наклон кривых захвата монотонно возрастают. При этом рекомбинационные кривые сохраняют свою форму, так что кривые $S/S_{\max} = f(Y_S)$ практически совпадали бы друг с другом. Прогревы при более высоких температурах приводят к уменьшению $S_{\max}$ и изменению формы кривой, которое заключается в увеличении доли скорости поверхностной рекомбинации, почти не зависящей от поверхностного потенциала. Прогревы при 700—750° К приводят к исчезновению колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, но при этом возрастает ее доля, мало зависящая от поверхностного потенциала (рис. 26.5, *а*). Общий наклон кривых захвата после кратковременных прогревов при 600—650° К либо немного уменьшается по сравнению с наклоном после прогрева при 500° К, как это следует из рис. 26.4, либо практически не изменяется. После прогревов при 700—750° К наклон кривых захвата вновь возрастает (рис. 26.5, *б*).

Рассмотрим результаты экспериментов в каждой из областей температур прогревов более подробно.

Поскольку форма рекомбинационных кривых после прогревов до 500° К не изменяется, а роль постоянной добавки мала, можно считать, что полученные максимальные значения скорости поверхностной рекомбинации пропорциональны концентрациям действующих

рекомбинационных центров. На рис. 26.6 приведена зависимость логарифма S_{max} от обратной температуры

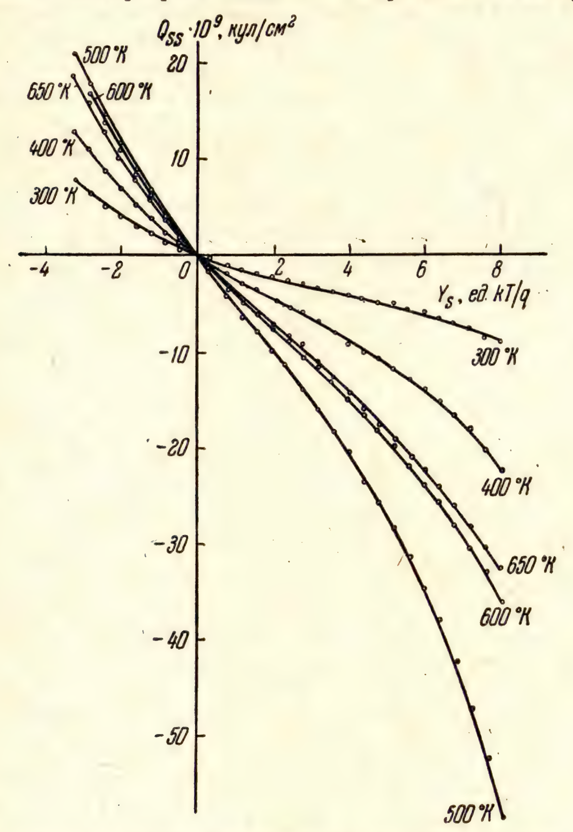


Рис. 26.4. Влияние кратковременных прогревов в вакууме на захват быстрыми поверхностными состояниями.

прогрева. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые близких наклонов, откуда следует, что процесс возрастания концентрации рекомбинационных центров имеет активационный характер. Энергия активации, определенная по наклонам прямых, близка к 0,2 *эв*. Прямые эксперименты по приведению образцов, прогретых при температурах 500° K или ниже, в контакт с влажной

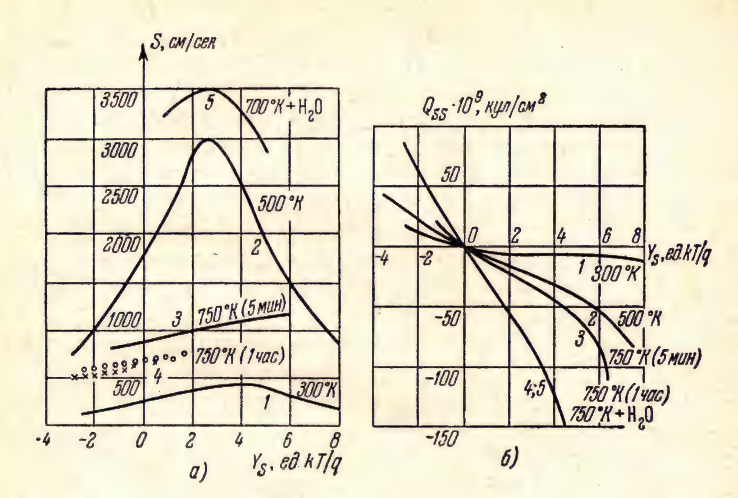


Рис. 26.5. Влияние прогревов в вакууме при повышенных температурах на: *а*) скорость поверхностной рекомбинации; *б*) захват быстрыми поверхностными состояниями. Кривая *1* — до прогрева, кривая *2* — после прогрева при 500° K, кривая *3* — после 5-минутного прогрева при 750° K, *4* — после часового прогрева при 750° K, кривая *5* — адсорбция паров воды после прогрева при 750° K.

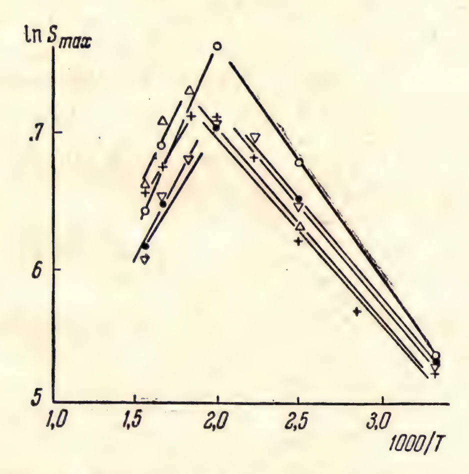


Рис. 26.6. Зависимость S_{max} от обратной температуры прогрева.

атмосферой показали полную обратимость вызванных прогревом изменений. Таким образом, можно утверждать, что возрастание концентрации рекомбинационных центров в результате прогревов при температурах до 500° К обусловлено десорбцией воды с поверхности германия. Наблюдаемый одновременно рост наклона кривых захвата в результате прогревов при температурах до 500° К свидетельствует об общем возрастании концентраций поверхностных состояний с уровнями, расположенными во всей доступной в эксперименте части запрещенной зоны на поверхности.

Необходимо, однако, отметить, отсутствие пропорциональности изменений максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации и наклона кривых захвата при тех значениях поверхностного электростатического потенциала, где должен был бы проявляться захват на дискретный рекомбинационный уровень ($Y_s \approx 6kT/q$). Так, отношения максимальных значений скорости поверхностной рекомбинации после прогревов при 400 и 500° К к S_{max} без прогрева равны, соответственно, 4 и 10. Соответствующие же им отношения наклонов кривых захвата равны 2,4 и 7,2. Заметим сразу, что более высокотемпературные прогревы приводят к еще более разительным несоответствиям. Прогрев при 600° К дает величину S_{max}, вдвое меньшую чем после прогрева при 500° К, а наклон кривой захвата изменяется весьма незначительно, а в некоторых случаях не изменяется вовсе. Рекомбинационные кривые после прогревов при 400 и 600° К практически параллельны друг другу, что соответствует лишь небольшому различию в величине компоненты скорости поверхностной рекомбинации, не зависящей от поверхностного потенциала. В то же время наклоны соответствующих кривых захвата различаются почти вдвое при всех значениях поверхностного потенциала. Наконец, после прогревов при 700—750° К колоколообразная часть рекомбинационной кривой исчезает, а наклон кривых захвата резко возрастает.

Все эти факты свидетельствуют о том, что захват на рекомбинационный уровень, ответственный за колоколообразную рекомбинационную кривую, не проявляется в кривых квазиравновесного захвата. Последние опреде-

ляются уровнями захвата, непрерывно распределенными в запрещенной зоне на поверхности, тогда как концентрации рекомбинационных уровней должны быть по крайней мере на порядок ниже концентраций уровней захвата того же энергетического положения.

Поскольку концентрация рекомбинационных центров растет вследствие десорбции молекул воды в ходе прогревов до 500° K и вновь возвращается к своей исходной величине после их адсорбции, адсорбированные молекулы воды должны каким-то образом нейтрализовать рекомбинационные центры на поверхности германия. Можно в принципе предложить несколько моделей поверхностных рекомбинационных центров, совместимых с наблюдаемым эффектом их активации при удалении воды и нейтрализации при ее повторной адсорбции.

Одна из них исходит из предположения, что образование центра рекомбинации обусловлено отщеплением молекулы воды от двух гидроксилов, связанных на каком-либо дефекте поверхности, а нейтрализация центра обусловлена обратным процессом при адсорбции молекулы воды. Вообще говоря, это предположение кажется довольно маловероятным, ибо при нем процесс образования и нейтрализации поверхностных рекомбинационных центров должен был бы быть особенно сильно выражен в области малых заполнений поверхности германия водой. В действительности же он проявляется в области больших заполнений, где по данным адсорбционных [131] и масс-спектрометрических измерений [245] на поверхности германия связано несколько монослоев воды. Хотя последнее утверждение полностью относится и к образцам, находящимся в вакууме, эффект активации поверхностных рекомбинационных центров был специально проверен в условиях, когда на поверхности находится особенно много воды [236, 246, 247]. На рис. 26.7 показано последовательное изменение вида рекомбинационных кривых по мере десорбции воды со свежепротравленной и промытой поверхности германия после обычной осушки спиртом. Видно, что такому состоянию поверхности соответствует рекомбинационная кривая, в которой практически отсутствует колоколообразная компонента. При вымораживании воды ловушкой с жид-

ким азотом и далее, по мере откачки, колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации растет, что свидетельствует об активации поверхностных центров рекомбинации даже и при относительно больших количествах воды, адсорбированной на поверхности германия. Последующая адсорбция воды из атмосферы при 100% относительной влажности даже при многочасовых выдержках не возвращает рекомбинационную кривую к ее исходному виду, а обычно получается одна из промежуточных кривых с максимальной величиной скорости поверхностной рекомбинации, равной 150—200 *см/сек*.

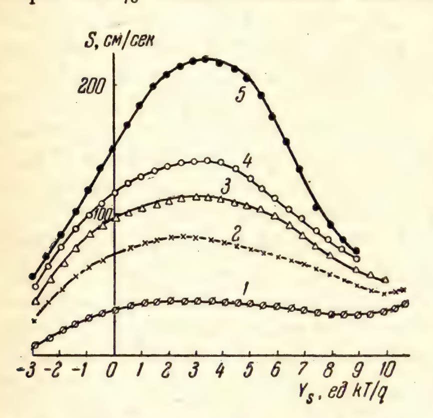


Рис. 26.7. Изменение вида рекомбинационных кривых на ранних стадиях обезвоживания поверхности свежепротравленного в H_2O_2 образца германия. Кривая *1* — комнатный воздух, кривая *2* — вакуумная система при атмосферном давлении, в ловушку залит жидкий азот, кривая *3* — давление $2 \cdot 10^{-2}$ *тор*, кривая *4* — $5 \cdot 10^{-5}$ *тор*, кривая *5* — $2 \cdot 10^{-6}$ *тор*.

Близкие результаты были получены в работах [236, 247], где изучалось влияние изменений влажности от 0,5% до 70% на поверхностную рекомбинацию. Весьма интересно, что показанным на рис. 26.7 изменениям рекомбинационной кривой в ходе удаления с поверхности германия слабо связанной воды не соответствует никаких сколько-нибудь заметных изменений кривых захвата. Последние все время остаются такими же, как показанные на рис. 26.2 или допрогревные кривые (300° K) на рис. 26.4, 26.5, *б*.

Следует отметить, что характер изменений скорости поверхностной рекомбинации и кривых захвата в этом опыте практически совпадает с соответствующими изменениями рекомбинационной кривой в ходе естественного процесса «старения» или, как его еще часто называют, «стабилизации» поверхности при выдержке образца на воздухе. Уже после нескольких дней такой выдержки ре-

комбинационная кривая приобретает колоколообразный характер и окончательно стабилизируется в виде, близком к исходной (300° К) кривой рис. 26.3, 26.5, *а*, после примерно месячной выдержки. Из сказанного следует, что процесс старения или стабилизации поверхности обусловлен ее обезвоживанием и связанными с этим структурными изменениями в поверхностной пленке окисных соединений. С другой стороны, поскольку исходное состояние поверхности германия в опытах по прогревам в вакууме и воздействию озона практически совпадало с состоянием состаренной поверхности, то и все основные результаты этих опытов относятся в равной мере и к естественно состаренной поверхности.

Против гипотезы о химической природе процессов активации и нейтрализации рекомбинационных центров на поверхности говорит, казалось бы, отсутствие заметной энергии активации этих центров в опыте с обезвоживанием поверхности и малая энергия активации, близкая к 0,2 *эв*, при прогревах. Даже и эта последняя величина явно не соответствует энергии разрыва валентных связей.

Эффект нейтрализации рекомбинационных центров может иметь и электростатическую природу, связанную с наличием большого дипольного момента у молекул воды. Можно себе представить, что адсорбция большого количества полярных молекул вблизи рекомбинационного центра приведет к изменению локального электрического поля центра, а, соответственно, и к изменению каких-либо из его параметров — энергетического положения уровня, одного или обоих сечений захвата. В работе [236] было установлено различие кинетик процессов адсорбции молекул воды и изменения концентрации действующих поверхностных рекомбинационных центров. Это различие было интерпретировано в предположении существования процесса диффузии молекул воды через пленку окисных соединений с коэффициентом диффузии, примерно равным $(10^{-15} \div 10^{-14})$ *см²/сек*. Эти результаты согласуются с представлениями о непосредственном взаимодействии молекулы воды с рекомбинационным центром при эффекте нейтрализации.

Выбор между двумя предложенными гипотезами для объяснения эффекта нейтрализации может быть сделан

на основании результатов прямых экспериментов по замене десорбирумой с поверхности воды какими-либо другими молекулами. Если эффект нейтрализации имеет химическую природу, то другие полярные молекулы либо не будут действовать подобно воде вовсе, либо будут аналогичны ей только в тех случаях, когда они содержат гидроксил. Если же природа эффекта электростатическая, то для него важны лишь величина дипольного момента и размер молекулы, а не ее химическое строение.

В соответствующих экспериментах [248] поверхность образцов прогревалась в вакууме при 500° К, а затем рабочий объем заполнялся парами тщательно очищенных и обезвоженных жидкостей. Для того чтобы устранить возможность попадания следов паров воды, целесообразно было выбрать жидкости, упругость паров которых при комнатной температуре была бы ниже упругости паров воды. При этом длительная откачка колбы с испытуемой жидкостью, до подсоединения ее к объему с образцом, должна привести к полному удалению воды.

Таблица 26.2

Основные свойства жидкостей, применявшихся в экспериментах по исследованию природы эффектов нейтрализации поверхностных центров рекомбинации и захвата

Вещество	Химическая формула	Дипольный момент$\cdot 10^{18}$, *абс. эл. ст. ед.*	Упругость паров при 300° К, *тор*
Амиловый спирт . .	$C_5H_{11}OH$	1,6	3
Изоамиловый спирт	$C_5H_{11}OH$	1,8	4
Хлорбензол	C_6H_5Cl	1,6	15
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	3,9	0,3
Этиловый эфир . .	$(C_2H_5)_2O$	1,2	550
Бензол	C_6H_6	0	100
Вода	H_2O	1,8	30

В таблице 26.2 приведены некоторые свойства жидкостей, использованных в этих экспериментах. Бензол употреблялся для контрольного эксперимента по эффективности вакуумного метода очистки жидкостей от следов воды, поскольку условия его очистки наименее благо-

приятны по сравнению со всеми другими жидкостями, за исключением этилового эфира.

Результаты экспериментов со всеми полярными жидкостями были качественно одинаковыми. Адсорбция полярных молекул приводила к нейтрализации поверхностных рекомбинационных центров, введенных прогревом образца при 500° К, так же как и адсорбция молекул воды. Различия заключались только во времени, необходимом для завершения такой нейтрализации. Оно было тем короче, чем выше упругость паров исследуемой жидкости при комнатной температуре. Если для обоих спиртов и хлорбензола было достаточно одного часа для практически полной нейтрализации центров, то в случае паров нитробензола была необходима выдержка около 20 часов. Неполная нейтрализация центров наблюдалась в случае этилового эфира, даже и при очень длительных выдержках, а в случае неполярного бензола за 30 минут после впуска паров S_{max} упало всего на 10%, а через двое суток — примерно в два раза. Последний результат свидетельствует о весьма малом эффекте остаточных следов воды в этих экспериментах.

На рис. 26.8 и 26.9 показана кинетика изменения рекомбинационной кривой и кривой захвата в случае сравнительно медленно действующего нитробензола. Обращает на себя внимание различие скоростей изменения соответствующих кривых. Так, через 2 минуты после впуска паров нитробензола максимальное значение скорости поверхностной рекомбинации упало почти вдвое, а кривая захвата не претерпела никаких изменений. Через 7 минут после впуска S_{max} упало примерно до одной трети начального значения, и только тогда наклон кривой захвата при $Y_S \approx 6kT/q$ уменьшился менее чем вдвое. Это различие кинетик, так же как и ранее отмеченные факты, говорит о том, что рекомбинационные уровни практически не проявляются в кривых квазиравновесного захвата.

Эксперименты по замене адсорбированной на поверхности германия воды другими молекулами были проведены и другим способом, путем погружения образцов в исследуемую жидкость и прогрева их током непосредственно в жидкости [249]. Вследствие ограничений по

удельному сопротивлению жидкости такие эксперименты могли быть поставлены только с тщательно очищенными неполярным бензолом и слабо полярным этиловым эфиром. Результаты экспериментов по прогреву образцов в бензоле приведены на рис. 26.10. Как видно, процесс активации поверхностных рекомбинационных центров

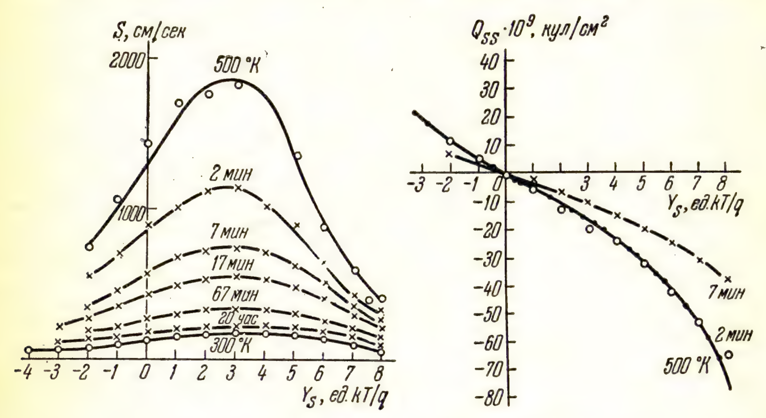


Рис. 26.8. Изменения скорости поверхностной рекомбинации на образцах, прогретых в вакууме при 500° К после впуска в систему паров нитробензола. Цифры на кривых показывают время нахождения образца в парах до измерения.

Рис. 26.9. Изменение кривых захвата после впуска паров нитробензола.

при прогреве образцов в бензоле протекает практически так же, как при прогреве в вакууме. Единственным отличием кривых рис. 26.10 от аналогичных кривых при измерениях в вакууме является отсутствие колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации на допрогревной кривой. Этот результат, впрочем, является вполне естественным, так как измерения производились на свежепротравленых образцах, поверхность которых практически не обезвоживалась до погружения в бензол, и, таким образом, в условиях подобных нижней кривой на рис. 26.7 при измерениях на воздухе.

Исследования образцов, погруженных в этиловый эфир, дали результаты, в общем подобные предыдущим, за тем исключением, что максимум рекомбинационной кривой оказывался сдвинутым в область более положи-

тельных значений поверхностного потенциала. Последующее более подробное исследование этого явления [242] показало, что оно, видимо, связано с возникновением резкой гетерогенности поверхности германия, находящейся в жидком этиловом эфире. Возможно, что появление этой гетерогенности связано с различием толщин разных участков пленки окисных соединений на поверхности германия.

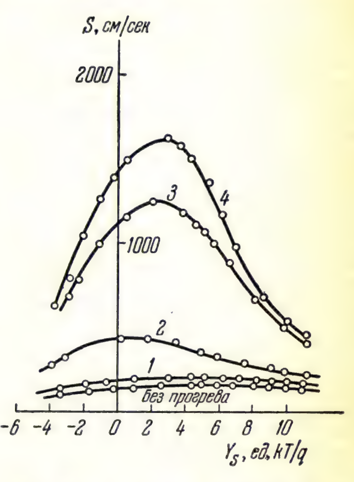


Рис. 26.10. Влияние прогревов образца германия, погруженного в жидкий бензол, на скорость поверхностной рекомбинации. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* соответствуют температурам прогревов в 350, 400, 450 и 500° K.

Таким образом, результаты экспериментов по замене адсорбированной на поверхности германия воды другими полярными молекулами свидетельствуют об электростатической природе эффекта нейтрализации поверхностных рекомбинационных центров. Дипольные молекулы, адсорбируясь вблизи поверхностного рекомбинационного центра, приводят, вне зависимости от своей химической природы, к одному и тому же результату — центр перестает функционировать как центр рекомбинации. Одновременно, хотя и с другой кинетикой, происходит и нейтрализация части центров захвата. Десорбция полярных молекул приводит к возвращению поверхности в ее исходное состояние.

В принципе такая нейтрализация может быть связана, как отмечалось выше, либо с изменением энергетического положения рекомбинационного уровня, либо с резким уменьшением одного или обоих сечений захвата. Далее будет показано, что из теоретических соображений наиболее вероятным является предположение об резком уменьшении одного из сечений захвата, в результате чего рекомбинационный центр превращается в обычный центр захвата, а быстрый центр захвата — в медленный. Для

центров захвата нельзя исключать и возможность изменения энергетического положения уровней.

Следует отметить, что предположение об изменении одного из сечений захвата при изменениях адсорбционного покрытия имеет и некоторые экспериментальные подтверждения. Так, в работе [202] было показано, что весь диапазон наблюдавшихся разными исследователями положений максимума рекомбинационной кривой может быть получен на одном образце германия при изменениях его газового окружения. Поскольку положение максимума рекомбинационной кривой определяется отношением сечений захвата центром дырки и электрона, это означает, что по крайней мере одно из сечений захвата изменяется при изменениях адсорбционных покрытий. В рассматриваемых опытах эти смещения были относительно невелики (примерно 1,5 $\kappa T/q$), но и изменения состава газового окружения также не являлись сколько-нибудь радикальными (вакуум, сухой азот и кислород).

Можно думать, что в этом случае сравнительно малое изменение локального электрического поля, обусловленное изменением состава и количества адсорбированных молекул, приводило к сравнительно небольшому изменению одного из сечений захвата рекомбинационного центра. В случае же адсорбции большого количества полярных молекул происходит резкое изменение локального электрического поля вблизи рекомбинационного центра и, соответственно, очень большое изменение одного из его сечений захвата.

Перейдем теперь к обсуждению результатов более высокотемпературных прогревов (выше 500° К) и влиянию озона на изменение концентраций поверхностных центров, которые позволили определить природу центров рекомбинации и захвата на поверхности германия.

Как следует из рис. 26.3 и 26.5, *а*, прогревы при таких температурах приводят к уменьшению концентраций поверхностных рекомбинационных центров, ответственных за колоколообразную компоненту скорости поверхностной рекомбинации, вплоть до ее полного исчезновения в результате прогревов при 700—750° К. В дальнейшем было найдено, что исчезновение колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации может

быть достигнуто и при длительном (2—3 часа) прогреве при 650° К [241].

Надежное определение энергии активации этого процесса является достаточно затруднительным, так как одновременно с уменьшением колоколообразной компоненты растет компонента скорости поверхностной рекомбинации, слабо зависящая от поверхностного потенциала, которая в этой области температур прогрева уже отнюдь не является малой добавкой. Можно только сказать, что энергия активации процесса уничтожения рекомбинационных центров заведомо больше энергии активации процесса возрастания их концентрации при прогревах до 500° К, хотя и не превышает последнюю по порядку величины.

Возникает вопрос, с десорбцией каких молекул или с перестройкой каких поверхностных дефектов структуры может быть связано наблюдаемое уменьшение концентрации рекомбинационных центров? Подчеркнем еще раз, что речь может идти только о дефектах структуры или молекулах, адсорбированных на неких дефектах. Последнее с очевидностью вытекает из оценок их концентраций, которые, как выше неоднократно отмечалось, по крайней мере на порядок ниже концентраций, оцененных из квазиравновесных кривых захвата ($10^{10} \div 10^{11}$ *см*$^{-2}$). Описанные выше результаты воздействия озона, которое приводило к росту концентраций рекомбинационных центров, наводили на мысль, что такими центрами могут быть дефекты связи германий — кислород, с относительно небольшой энергией связи. Предположения этого рода высказывались в целом ряде работ [71, 238, 250, М11, М12]. Были, однако, серьезные основания сомневаться в справедливости этих предположений, главным образом вследствие аномально низкой энергии разрушения предполагаемого центра рекомбинации.

В связи с этим представляло безусловный интерес более детальное исследование влияния озона на изменение концентраций поверхностных рекомбинационных центров. В ходе этого исследования было установлено [239, 242], что влияние озона оказывается различным в зависимости от состояния поверхности германия. Если озон воздействует на непрогретую поверхность германия,

то концентрация поверхностных центров рекомбинации растет, как это и было установлено ранее (рис. 26.11, *а*). Если, однако, воздействовать озоном на поверхность германия, предварительно прогретую в вакууме или кислороде при 500° К, то концентрация рекомбинационных

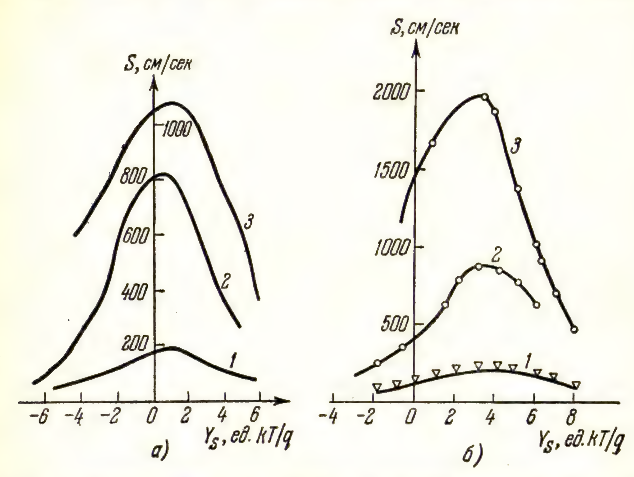


Рис. 26.11. Влияние воздействия озона в сочетании с прогревом на скорость поверхностной рекомбинации. *а*) Кривая *1* — непрогретый образец (300° К), кривая *2* — после воздействия озона, кривая *3* — последующий прогрев образца до 500° К; *б*) *1* — непрогретый образец (в $|O_2|$ при 300° К), *2* — прогрев при 500° К с последующей 20-минутной выдержкой в озоне, *3* — прогрев при 500° К без воздействия озона.

центров после воздействия озоном уменьшается, как это показано на рис. 26.11, *б*.

Таким образом, наблюдается полная аналогия в результатах действия озона и прогрева в вакууме, которая свидетельствует об общности происходящих при этом процессов. В случае прогревов в вакууме этим конечным результатом является, очевидно, уменьшение количества связанных на поверхности германия молекул воды за счет процесса десорбции. В случае озона тот же результат достигается за счет реакции атомарного кислорода и адсорбированной молекулы воды с образованием молекулы перекиси водорода или двух гидроксилов. Прямое доказательство способности кислорода удалять молекулы воды с поверхности германия было получено при

исследовании атомарно-чистой поверхности германия [185].

Интересно отметить, что воздействие озона на предварительно прогретую при 500° К поверхность, приводящее к весьма значительному уменьшению колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации (рис. 26.11, *б*), не вызывало никаких изменений в одновременно измерявшихся кривых захвата (рис. 26.12). Этот результат вновь указывает на тот факт, что изменение концентраций рекомбинационных центров, как правило, не проявляется в кривых захвата.

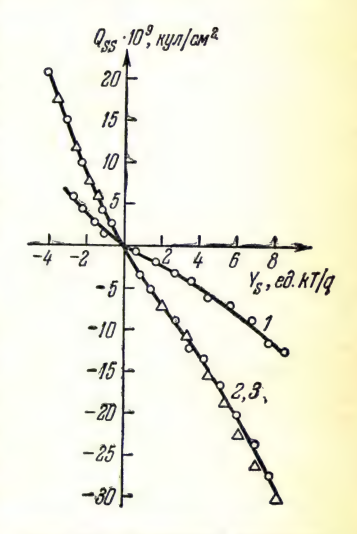


Рис. 26.12. Изменение кривых захвата при той же последовательности воздействий, что и на рис. 26.11, *б*.

Необходимо обратить внимание еще на одно обстоятельство. Совместное влияние прогрева при 500° К и воздействия озоном на поверхность германия, вне зависимости от последовательности этих воздействий, приводит к максимальной величине скорости поверхностной рекомбинации в 2—2,5 раза меньшей, чем после одного прогрева при 500° К. Это означает, что хотя при определенных условиях действие озона приводит к увеличению концентрации действующих рекомбинационных центров, предельно возможная их концентрация после воздействия озоном существенно уменьшается.

Полученные результаты заставили подойти к вопросу о природе поверхностных рекомбинационных центров на германии с других позиций. Стало ясно, что немонотонное изменение концентрации действующих на поверхности рекомбинационных центров обусловлено единым процессом уменьшения концентрации молекул воды, связанных на поверхности германия. Тогда немонотонность наблюдаемых изменений может быть обусловлена только

различием роли, которую играют связанные на поверхности германия молекулы воды при разных их концентрациях. Для проверки этого утверждения были поставлены эксперименты по адсорбции небольших количеств воды на поверхность германия, прогретую в вакууме при 750° К, после чего, как было показано ранее, колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации вообще отсутствует. Результаты этого эксперимента [239, 241] показаны на рис. 26.5. Видно, что адсорбция небольших количеств воды на такую поверхность привела к появлению весьма значительной колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, т. е. к возникновению соответствующих рекомбинационных центров в больших концентрациях.

Следует отметить, что никаких изменений в квазиравновесной кривой захвата при этом не наблюдалось, так же как и во многих других ранее отмечавшихся случаях (рис. 26.5, *б*). Были поставлены эксперименты [241], в которых, аналогично эффекту нейтрализации, исследовалась возможность замены молекулы воды другими полярными молекулами. Такие эксперименты с нитробензолом дали отрицательные результаты, что, возможно, свидетельствует о специфичности молекулы воды для образования рекомбинационного центра на поверхности германия.

Таким образом, анализ всех полученных экспериментальных данных приводит к однозначному выводу, что рекомбинационный центр на поверхности германия представляет собой комбинацию некоего дефекта структуры с закрепленной на нем молекулой воды. При десорбции этой молекулы в ходе высокотемпературных прогревов в вакууме или при воздействии озона рекомбинационный центр превращается в центр захвата. Вопрос о возможном объяснении обнаруженного превращения будет рассмотрен в следующем параграфе.

В заключение необходимо еще упомянуть об экспериментах, которые позволили определить природу того исходного дефекта, который в комбинации со связанной на нем молекулой воды образует центр рекомбинации. Ранее уже упоминалось о том, что воздействие озона приводило к уменьшению предельно достижимых кон-

центраций центров рекомбинации. Это дало основание поставить эксперименты по влиянию высокотемпературных (700—750° К) прогревов в кислороде и озоне [242, 231]. В результате таких прогревов колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации исчезала, но, в отличие от случая подобных прогревов в вакууме, кривые захвата становились близкими к соответствующим допрогревным кривым. Таким образом, подобные прогревы приводили к исчезновению поверхностных центров рекомбинации и резкому уменьшению концентраций центров захвата по всей запрещенной зоне на поверхности. После таких прогревов, особенно в озоне, поверхность германия становилась весьма стабильной, так что ни скорость поверхностной рекомбинации, ни захват не изменялись при адсорбции водяных паров или даже при выдерживании образца в жидкой воде.

Все вышесказанное относится только к центрам, обусловливающим колоколообразную компоненту скорости поверхностной рекомбинации, тогда как другую ее компоненту — слабо зависящую от поверхностного потенциала, мы пока вообще не рассматривали. Как уже упоминалось ранее и как видно, например, из нижних кривых на рис. 26.7, в случае свежепротравленной поверхности практически вся измеряемая на опыте скорость поверхностной рекомбинации представляется этой компонентой. Поскольку в ряде случаев на ней намечаются слабо выраженные максимумы, в ранних работах такие кривые обычно интерпретировались как результат совместного действия ряда дискретных рекомбинационных уровней [50, 201]. Такая же интерпретация подобных кривых приводится и в относительно недавно появившейся книге [M11].

Она нам представляется весьма неправдоподобной как для случая германия, так, по-видимому, и кремния. Если остановиться пока на случае германия, то против нее можно выдвинуть целый ряд возражений. Во-первых, вид получающихся для свежепротравленной поверхности рекомбинационных кривых весьма разнообразен, так что наряду с кривыми типа изображенных на рис. 26.7 весьма часто встречаются и совсем гладкие кривые типа нижней кривой на рис. 26.10. Если для кривой рис. 26.7

действительно можно было бы предполагать наличие некоторого вклада от дискретных центров, то для кривой рис. 26.10 при таком объяснении необходимо предполагать весьма невероятное согласование элементарных кривых по величинам и положениям их максимумов.

Во-вторых, такие же гладкие, а зачастую весьма близкие к линейным рекомбинационные кривые получаются и при совсем других условиях: при измерениях образцов, находящихся в жидком бензоле и эфире; на образцах, обезвоженных прогревом в вакууме при температурах 700—750° K; наконец, на образцах, покрытых пленками сульфида германия. Очевидно, что степень невероятности сохранения набора рекомбинационных уровней, который позволял бы получать из колоколообразных кривых неплохие прямые, весьма возрастает при такой широте изменения состояний поверхности германия.

Наконец, в-третьих, слабо зависящая от поверхностного потенциала компонента скорости поверхностной рекомбинации явно проявляется при некоторых состояниях поверхности образцов германия и в тех случаях, когда суммарная рекомбинационная кривая имеет явно выраженный максимум. Впервые существование такой компоненты было предположено в работе [65] для устранения расхождений между экспериментальной и теоретической рекомбинационными кривыми. Как отмечалось выше, то же предположение было сделано на основании анализа обширного экспериментального материала и в работе [M10].

Все сказанное заставило сделать предположение о различии механизмов рекомбинационных процессов, ответственных за колоколообразную и слабо зависящую от поверхностного потенциала компоненты скорости поверхностной рекомбинации. В принципе вторую компоненту скорости поверхностной рекомбинации можно пытаться связать с несколькими различными явлениями. Это могла бы быть излучательная рекомбинация зона — зона или зона — поверхностные уровни. Возможно предположение о рекомбинации посредством непрерывно распределенных по энергиям в запрещенной зоне на поверхности систем уровней, существование которых не вызывает сомнений. Наконец, некий вклад в общую скорость

рекомбинации, который внешне будет проявляться в виде эффективной поверхностной рекомбинации, будут вносить объемные рекомбинационные центры, попавшие в приповерхностную область пространственного заряда.

Попытки обнаружения и исследования поверхностной компоненты излучательной рекомбинации были сделаны в работах [251, 252, 253]. Автор первой из этих работ вообще не обнаружил влияния поверхности на излучательную рекомбинацию. В работе [252] такое влияние было найдено, но по данным автора сводилось к конкуренции между безизлучательной объемной и поверхностной рекомбинацией и излучательной объемной. В результате рост скорости поверхностной рекомбинации приводил к уменьшению интенсивности рекомбинационного излучения и наоборот. Наконец, в третьей работе [253] был подтвержден этот последний вывод относительно суммарной интенсивности выходящего из образца рекомбинационного излучения и в то же время была выделена компонента последнего, изменяющаяся с поверхностным потенциалом так же, как и колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации. Этот результат означает, что часть актов рекомбинации посредством поверхностных центров происходит с излучением. Никаких свидетельств существования излучательной рекомбинации, соответствующей слабо зависящей от поверхностного потенциала компоненте скорости поверхностной рекомбинации, в этой работе получено не было.

Вероятность предположения о рекомбинации посредством непрерывных систем уровней пока экспериментально не проверялась, хотя в принципе такая проверка и является возможной.

Более того, имеется определенная корреляция между изменениями общей плотности уровней в непрерывно распределенных системах и величиной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, слабо зависящей от поверхностного потенциала. Так, например, обе эти величины минимальны на свежетравленных образцах, заметно выше при измерениях в бензоле, резко возрастают после прогревов при 700—750° К, а также относительно велики на образцах германия, покрытых пленкой

сульфида германия. Поэтому можно думать, что системы непрерывно распределенных уровней могут вносить свой вклад в поверхностную рекомбинацию.

С точки зрения теории представляет известную трудность объяснение слабой зависимости этой компоненты скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала. Соответствующий расчет, проведенный в § 6, показал, что, в предположении о независимости сечений захвата от энергетического положения уровня, система непрерывно распределенных уровней должна дать весьма узкую колоколообразную кривую. Для того чтобы получить слабую зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала, необходимо предположить экспоненциальную зависимость сечений захвата от энергетического положения уровня, причем возрастающую по мере удаления уровня от взаимодействующей с ним зоной. При современных представлениях о природе элементарных актов захвата, кстати, очень мало разработанных, такое предположение кажется маловероятным.

Наконец, реальное существование третьего из отмеченных выше процессов — рекомбинации посредством объемных центров, находящихся в приповерхностной области пространственного заряда, в принципе не вызывает никаких сомнений. Более того, нетрудно убедиться, что при определенных условиях этому процессу должна соответствовать эффективная скорость рекомбинации, слабо зависящая от поверхностного потенциала в некоторой области его изменения.

Разобьем область пространственного заряда на ряд достаточно тонких слоев, таких, чтобы внутри каждого из слоев можно было бы пренебречь изменением электростатического потенциала. Тогда условия для рекомбинации внутри каждого из слоев будут различны, а для одного из слоев оптимальны, в соответствии с соотношением для объемного времени жизни, которое мы запишем в привычной для нас форме:

$$W = \frac{1}{\tau} = \frac{N_t\,(\alpha_p\alpha_n)^{1/2}\,\frac{1}{2}\,(\lambda - \lambda^{-1})}{\operatorname{ch}\left(\frac{F_0 - q\xi}{kT}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon_t - q\xi}{kT}\right)}, \qquad (26.1)$$

где F_0 — положение уровня Ферми внутри слоя. Минимальность времени жизни в слое будет соответствовать условию $F_0 = q\xi$, что физически означает, что потоки дырок и электронов на рекомбинационные уровни максимальны при выполнении этого условия. Если ε_t мало, т. е. рекомбинационный уровень расположен вблизи середины запрещенной зоны, то различие между скоростями рекомбинации в соседних слоях будет весьма значительным и основной вклад в общую скорость рекомбинации будет давать только сравнительно малая часть слоя пространственного заряда. При изменениях поверхностного электростатического потенциала эта часть будет просто передвигаться по слою пространственного заряда, так что в том диапазоне изменений потенциала, где она все же остается внутри слоя, зависимость скорости рекомбинации от поверхностного потенциала должна быть весьма незначительной. В образцах дырочной проводимости она должна слабо возрастать в сторону положительных значений потенциала, так как при этом за счет расширения области пространственного заряда в нее попадают новые слои, рекомбинационные центры которых будут давать некоторую малую добавку в общую скорость рекомбинации. Для образцов электронной проводимости следует ожидать роста скорости рекомбинации в сторону отрицательных значений потенциала, во всяком случае, если речь идет о рекомбинационных центрах с близкими отношениями сечений.

Изложенные качественные соображения были просчитаны и смоделированы в работе [254]. Для этого в приповерхностный слой образцов германия методом кратковременной диффузии вводилась медь. Возникавшая при этом дополнительная компонента эффективной скорости поверхностной рекомбинации зависела от количества введенной меди, а характер ее изменения с поверхностным потенциалом достаточно хорошо соответствовал наблюдавшейся ранее слабой зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала. На рис. 26.13 приведены рекомбинационные кривые при существенно различных состояниях поверхности германия. *1* и *2* — поверхности, адсорбировавшие значительные количества воды; *3* и *4* — окисленные

высокотемпературным ($\sim 700°$ K) прогревом в озоне; *5* и *6* — сульфидированные в сероводороде; *7*, *8*, *9* — содержащие в приповерхностном слое возрастающие количества продиффундировавшей меди. Сходство всех этих рекомбинационных кривых свидетельствует о родственности определяющих их процессов. Следует отметить, что во всех упоминавшихся ранее случаях, когда эта компонента скорости поверхностной рекомбинации имела сколько-нибудь большие абсолютные значения, ее появлению предшествовала относительно высокотемпературная (700—750° K) обработка образцов. При этом остаточные поверхностные загрязнения образцов могли диффундировать в приповерхностную область пространственного заряда.

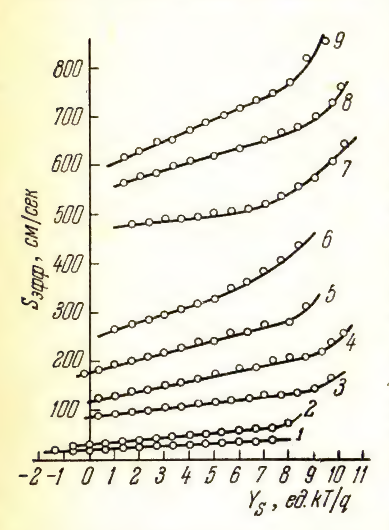


Рис. 26.13. Зависимости эффективной скорости поверхностной рекомбинации от Y_S при некоторых специфических состояниях поверхности германия.

Наконец, необходимо сделать еще одно замечание принципиального характера. При обсуждении в § 6 возможности введения скорости поверхностной рекомбинации, не зависящей от характера возбуждения избыточных носителей заряда, указывалось, что для этого необходимо, чтобы рекомбинация в области пространственного заряда была достаточно мала.

Если слабо зависящая от поверхностного потенциала компонента скорости поверхностной рекомбинации обусловлена целиком, или даже в значительной части, рекомбинацией в слое пространственного заряда, то и колоколообразная компонента, когда они сравнимы по величине, не представляет собой универсальную скорость поверхностной рекомбинации. Тогда следует ожидать, как это отмечалось ранее, различия измеренных величин

при разных методах возбуждения неравновесных носителей заряда.

Проверка этого предположения была осуществлена путем измерения эффективного времени жизни на образцах, кратковременно прогретых в вакууме при температурах 600—650° К. Как следует из рис. 26.3, колоколообразная и не зависящая от поверхностного потенциала компоненты скорости поверхностной рекомбинации при этом сравнимы по величине. Измерения эффективного времени жизни по методу затухания фотопроводимости, возбуждаемой импульсами света существенно различных длин волн, действительно дали при этом эффективные значения скорости поверхностной рекомбинации, заметно различающиеся друг от друга.

Хотя основное внимание в предыдущем рассмотрении было уделено изменениям скорости поверхностной рекомбинации в результате различных воздействий, одновременно, как правило, рассматривались и изменения кривых захвата. Поэтому мы ограничимся обсуждением только некоторых общих выводов относительно изменений кривых захвата, вытекающих из приводившихся ранее экспериментальных данных.

Прежде всего, из неоднократно отмечавшегося отсутствия пропорциональности между изменениями S_{max} и наклона кривых захвата (в любой точке кривой) следует, что захват на рекомбинационные уровни, как правило, не проявляется в экспериментально наблюдаемых кривых захвата. Наблюдавшийся в ряде случаев параллелизм (но не прямая пропорциональность!) изменений величин S_{max} и $\partial Q_{SS}/\partial Y_S$ свидетельствует о близости, а возможно, и общности природы процессов изменений поверхностных рекомбинационных центров и центров захвата в результате некоторых внешних воздействий. Такими, по-видимому, близкими процессами являются: процессы активации центров рекомбинации и захвата при десорбции молекул воды и их нейтрализации при последующей адсорбции воды или других полярных молекул; процесс резкого возрастания концентраций центров обоих типов при высокотемпературных прогревах в вакууме; процесс «залечивания» поверхностных дефектов,

соответствующих центрам обоих типов, при высокотемпературных прогревах в кислороде или озоне.

В то же время целый ряд других внешних воздействий существенно различно влияет на центры рекомбинации и захвата. Так, во время естественного старения образцов германия на воздухе или в ходе откачки наклон кривых захвата практически не изменяется, хотя при этом появляется и монотонно возрастает колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации. Наоборот, в результате кратковременных прогревов при 600 и 650° K она резко уменьшается, а после длительного прогрева при 650° K исчезает вовсе, хотя при этом наклон кривых захвата уменьшается очень незначительно, а зачастую вообще не изменяется. Прогревы при 700—750° K также приводят к исчезновению колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, но соответствуют резкому возрастанию наклонов кривых захвата. Наконец, адсорбция молекул воды на прогретую при высоких температурах поверхность приводит к появлению большой по величине колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, но никак не влияет на кривые захвата.

Все эти факты свидетельствуют о том, что центры захвата и центры рекомбинации представляют собой различные по своей природе дефекты поверхности, причем первых, как правило, значительно больше, чем вторых. Единственным исключением, по-видимому, является состояние поверхности германия после прогревов в вакууме при температурах 700—750° K, где их концентрации сравнимы между собой.

Специального рассмотрения заслуживает вопрос об изменениях полного поверхностного заряда в ходе прогревов в вакууме [198]. Поскольку прогревы даже при сравнительно невысоких температурах до 500—650° K приводят к довольно значительным изменениям концентраций быстрых поверхностных состояний, можно было бы ожидать существенных изменений полного поверхностного заряда $Q_{пов}$ и соответствующих им значений равновесного поверхностного электростатического потенциала в отсутствие внешнего поля Y_{S0}. Эти последние величины могут быть непосредственно определены по

кривым эффекта поля, как это было описано в § 10. Строго говоря, при этом определяются величины $Q_{пов}$ и Y_{S0}, соответствующие мгновенным значениям внешнего поля, равным нулю. Как ранее отмечалось, полный поверхностный заряд при таком способе его определения может отличаться от его величины в отсутствие внешнего поля вследствие эффекта накопления. Однако, при длительном обезгаживании образца и вакуумной системы, эффект накопления в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-6}$ *тор* может быть практически сведен к нулю.

Таблица 26.3

Изменения равновесного поверхностного электростатического потенциала, полного поверхностного заряда и заряда быстрых поверхностных состояний при прогревах образцов в вакууме

Номер образца	Температура прогрева, °K	Y_{S0}, ед. kT/q	$Q_{полн} \cdot 10^9$, *кул/см²*	Концентрация состояний 10^{-10}, 1/*см²*				$Q_{SS} \cdot 10^9$, *кул/см²*
				N_{t1}	N_{t2}	N_{t3}	N_{t4}	
3	300	2,6	1,7	3	2	9	8	0,3
	500	−0,2	−0,2	11	18	31	41	15,3
	650	3,1	3,7	6	10	18	13	0
28	300	2,4	1,3	3	4	20	21	0,2
	500	1,4	1,0	23	26	62	73	11,6
	650	4,2	2,8	12	18	46	47	−4,1
46	300	2,2	1,6	7	5	14	13	1,8
	500	0,5	0,4	26	24	45	48	15,4
	650	4,5	3,1	13	14	38	40	−3,8

В таблице 26.3 приведены значения равновесного поверхностного электростатического потенциала и величины полного поверхностного заряда, соответствующие различным состояниям поверхности ряда образцов. Как следует из таблицы, обе эти величины изменяются в результате рассматриваемых прогревов весьма незначительно. Происходящие при этих прогревах изменения заряда быстрых поверхностных состояний легко могут быть подсчитаны, поскольку мы знаем изменения самих концентраций быстрых поверхностных состояний и равновесные значения поверхностных потенциалов,

определяющих заполнение поверхностных уровней. При выполнении этих расчетов нам необходимо только сделать два уточняющих предположения, связанных с тем, что заряд быстрых поверхностных состояний определяется по методу эффекта поля с точностью до произвольной константы, а для наших целей нужны абсолютные величины заряда.

Первое предположение связано с уточнением знака заряда быстрых поверхностных состояний. Очевидно, что все эти состояния не могут быть либо только донорами, либо только акцепторами, т. е. обладать в ионизованном состоянии либо только положительным, либо только отрицательным зарядом. Это утверждение следует хотя бы из уже отмеченного факта малости изменений полного поверхностного заряда при прогревах. Если бы все вновь образующиеся при прогревах быстрые поверхностные состояния имели бы одну природу, изменения полного поверхностного заряда в результате прогревов были бы огромными. Целый ряд соображений приводит к заключению, что поверхностные состояния, уровни которых расположены в верхней половине запрещенной зоны, должны быть акцепторами, а те, которым соответствуют уровни, расположенные в нижней половине запрещенной зоны на поверхности, — донорами. Помимо соображений теоретического порядка, которые будут обсуждаться в следующем параграфе, можно привести, например, такие аргументы. Хорошо известна тенденция уровня Ферми на реальной поверхности германия занимать положение вблизи середины запрещенной зоны вне зависимости от его положения в объеме кристалла [14]. Эта тенденция, при твердо установленном факте быстрого роста концентраций поверхностных уровней по мере удаления их энергетического положения от середины запрещенной зоны на поверхности, соответствует относительно небольшому заряду быстрых поверхностных состояний. При обратном предположении этот заряд был бы очень велик, если только распределение поверхностных уровней в обеих половинах запрещенной зоны на поверхности хотя бы немного отклонялось от строгой симметрии. Даже если считать, что разность больших концентраций ионизованных поверхностных доноров и акцепторов компенсируется

в обычных условиях зарядом медленных поверхностных состояний, то постоянное осуществление подобной же компенсации после различных прогревов явилось бы совершенно невероятным.

Разделение быстрых поверхностных состояний на две группы дает одновременно и естественное начало отсчета для определения абсолютных величин заряда каждой из групп. Это, очевидно, должна быть точка перегиба кривых захвата, отчетливо наблюдаемая на всех кривых захвата вблизи середины запрещенной зоны на поверхности (см., например, рис. 26.4, имея в виду, что $(q\varphi_S/kT) = Y_S - \ln\lambda$, где $\ln\lambda \approx 1{,}5$ (kT/q) для исследовавшихся образцов).

Таким образом, заряд ионизованных быстрых поверхностных состояний, соответствующий части кривой захвата ниже точки перегиба, должен считаться отрицательным, а выше ее — положительным.

Сам расчет заряда быстрых поверхностных состояний при различных состояниях поверхности был проведен в упомянутой работе [198], исходя из эффективной системы четырех дискретных поверхностных уровней. Очевидно, что такой же результат дает и расчет, исходящий из двух систем непрерывно распределенных уровней, если только при обоих подходах удается одинаково хорошо аппроксимировать экспериментально полученные кривые захвата. Результаты расчета приведены в последнем столбце таблицы 26.3. Видно, что рассчитанные изменения заряда быстрых поверхностных состояний почти на порядок превышают наблюдаемые экспериментально изменения полного поверхностного заряда при прогревах. Единственная возможность объяснения такого несоответствия заключается в предположении об одновременно происходящих почти равных по величине и обратных по знаку изменениях заряда медленных поверхностных состояний.

Очевидно, что последние изменения нельзя целиком приписывать независимо происходящим изменениям в адсорбционном покрытии поверхности, с которым обычно связывают медленные поверхностные состояния. Это видно хотя бы из того факта, что такие изменения должны быть монотонными в рассматриваемом диапазоне температур прогревов. В таблице 26.3 специально подобраны

случаи, когда концентрации быстрых поверхностных состояний и соответствующий им заряд уменьшались после прогрева при 650° К. Как следует из таблицы, взаимная компенсация изменений заряда быстрых и медленных поверхностных состояний сохраняется и в этих случаях.

Тогда остается единственная возможность объяснения полученных результатов, заключающаяся в предположении о *взаимных превращениях быстрых и медленных состояний* при прогревах в вакууме. При принятии этого предположения малые изменения полного поверхностного заряда получают естественное истолкование как результат относительно небольших изменений заряда медленных состояний, происходящих вследствие изменения адсорбционных покрытий или структурных изменений в пленке окисных соединений германия. Ожидаемых же изменений поверхностного заряда за счет изменений концентраций быстрых поверхностных состояний не происходит, поскольку соответствующий им заряд присутствовал на поверхности и ранее в виде заряда медленных поверхностных состояний, часть из которых в результате прогрева при 500° К превратилась в быстрые поверхностные состояния. Прогрев при 650° К соответствует в ряде случаев обратному превращению части быстрых поверхностных состояний в медленные. Как будет показано в следующем параграфе, такие превращения означают существенные изменения сечения захвата центра для взаимодействующего с ним носителя заряда, при сохранении энергетического положения уровня центра.

В работах [255, 199] описанные эффекты были подвергнуты дальнейшему подробному и тщательному исследованию. На рис. 26.14 приведены усредненные по большому количеству исследованных образцов данные для измеренных величин Y_{SO}, $S_{\max}$, Q_{SS} (при $Y_S = 6kT/q$) и количества адсорбированной воды (измеренного на аналогично обработанном порошке германия) после прогревов в вакууме при различных температурах. Видно, что эти усредненные данные полностью воспроизводят обсуждавшиеся ранее изменения всех перечисленных величин. Из них следует также, что область взаимных превращений быстрых и медленных поверхностных центров захвата ограничена температурой прогрева ниже

700° К. При более высоких температурах прогрева происходят существенные изменения состояния поверхности германия, в результате которых равновесный поверхностный электростатический потенциал резко изменяется в

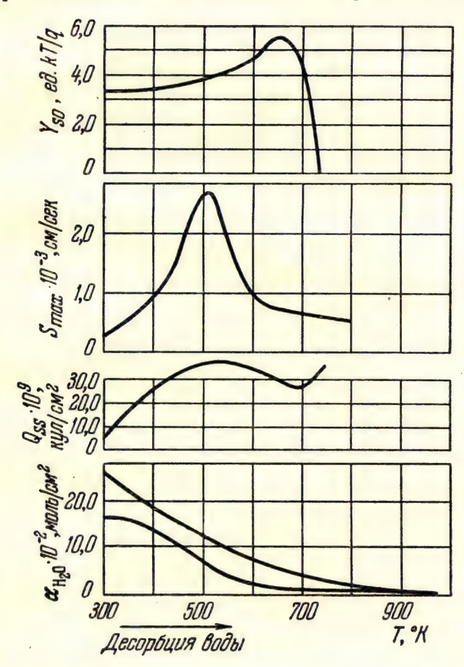


Рис. 26.14. Изменение Y_{S0}, S_{max}, Q_{SS} $\left(\text{при} \quad Y_S = 6\frac{kT}{q}\right)$ и количества адсорбированной воды в зависимости от температуры прогрева образцов германия в вакууме.

сторону отрицательных значений, а концентрации быстрых поверхностных состояний вновь начинают расти.

§ 27. Строение реальной поверхности германия и физико-химическая природа поверхностных состояний

Экспериментальные результаты, описанные в предыдущих параграфах, дают достаточно материала для попыток установления связи между особенностями строения реальной поверхности германия и свойствами поверх-

ностных электронных состояний. В основном, разумеется, будет идти речь о реальной поверхности, представляющей собой границу раздела германия с покрывающей его пленкой окисных соединений, которая исследована наиболее подробно.

Результаты предыдущего параграфа позволяют достаточно уверенно утверждать, что рекомбинационными центрами на реальной поверхности германия в описанных опытах являлись некие дефекты этой поверхности, когда на них закреплены молекулы воды. Десорбция этих молекул приводит к исчезновению рекомбинационных центров, ответственных за колоколообразную компоненту скорости поверхностной рекомбинации.

Сопоставление этого результата с общими соображениями относительно величин эффективных сечений захвата рекомбинационным центром дырки и электрона уже обсуждалось вкратце ранее (см. § 6). Там было отмечено, что если большая величина эффективного сечения захвата одного из носителей заряда может быть объяснена кулоновским взаимодействием, то сравнимая величина эффективного сечения захвата носителя заряда другого типа может быть получена за счет его взаимодействия с постоянным дипольным моментом рекомбинационного центра.

Рассмотрим подробнее, насколько это предположение, введенное впервые в связи с исследованиями поверхностной рекомбинации [M10], находится в соответствии с экспериментальными данными.

Прежде всего, принятая модель поверхностного рекомбинационного центра, состоящего из некоторого дефекта структуры на границе раздела германий — окисная пленка и закрепленной на дефекте полярной молекулы воды, позволяет легко понять механизм нейтрализации рекомбинационных центров. Действительно, если большое значение одного из сечений захвата обусловлено наличием локального поля диполя вблизи центра, то при адсорбции вокруг такого центра значительного количества других полярных молекул, не говоря уже об образовании сплошного монослоя, локальное поле диполя исчезает. Заменяющий его двойной слой полярных молекул более или менее значительной протяженности

исключает возможность образования каскада возбужденных уровней центра, вследствие чего одно из сечений захвата уменьшается до весьма малой величины и рекомбинационный центр превращается в центр захвата.

Изложенные соображения позволяют понять наблюдавшееся отсутствие колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации при двух, на первый взгляд весьма разных, ситуациях на поверхности германия. В случае поверхности, содержащей большое количество адсорбированной воды или других полярных молекул, рекомбинационные центры имеются, но они нейтрализованы. В случае обезвоженной поверхности после длительного прогрева в вакууме при 650° К или кратковременных прогревов при 700—750° К, рекомбинационные центры отсутствуют, так как отсутствуют их принципиально важные компоненты — полярные молекулы воды.

Принятая модель поверхностного рекомбинационного центра хорошо объясняет и немонотонное изменение концентрации действующих поверхностных рекомбинационных центров за счет постепенной десорбции молекул воды в ходе прогревов при возрастающих температурах.

Наконец, само это изменение находится в хорошем соответствии с данными адсорбционных измерений, согласно которым теплота адсорбции при больших заполнениях мала, тогда как в области малых заполнений поверхности она велика и равна $17 \div 18$ *ккал/моль* [256]. Это означает, что при малых заполнениях поверхности германия адсорбированной водой имеет место прочное ее закрепление на некоторых дефектах поверхности, которое и соответствует образованию рекомбинационного центра.

Согласно предположению В. Ф. Киселева [257], механизм этого закрепления может заключаться в образовании донорно-акцепторной связи с координационно ненасыщенными атомами германия, обладающими свободными $4d$-орбиталями. При такой связи электронная плотность неподеленной пары электронов кислорода молекулы воды оказывается затянутой на атом германия, который приобретает эффективный отрицательный заряд,

тогда как вода оказывается заряженной положительно. Образовавшийся диполь имеет квантово-механическое происхождение и может во много раз превосходить дипольный момент молекулы воды.

Анализ экспериментальных данных предыдущего параграфа позволяет выдвинуть предположение о природе первичного дефекта границы раздела германий — пленка окисных соединений, который является основой поверхностного рекомбинационного центра. Наиболее вероятно, что таким первичным дефектом является поверхностный атом с ненасыщенной валентностью или же атом германия, находящийся в ином валентном состоянии. Прежде всего, очевидно, что образование таких дефектов в ходе окислительно-растворительного травления вполне возможно, хотя их концентрация и должна быть относительно весьма невелика. Далее, легко видеть, что предположение о такой природе исходного дефекта позволяет объяснить все без исключения наблюдавшиеся в эксперименте зависимости.

Так, например, получает естественное объяснение установленный экспериментально факт, что кратковременные прогревы при температурах 600 и 650° К ведут к необратимому уменьшению концентрации рекомбинационных центров, которая не восстанавливается при последующей адсорбции воды. Это объясняется окислительным действием воды при этих температурах с выделением водорода, которое непосредственно наблюдается на опыте [185]:

$$\mathrm{Ge} + x\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{GeO}\,x + x\mathrm{H_2}.$$

С другой стороны, понятен и обратный результат резкого роста концентрации потенциальных (выявляемых последующей адсорбцией воды) рекомбинационных центров в результате длительного прогрева при 650° К или кратковременных прогревов при температурах 700—750° К.

Как известно [M26], именно этому температурному интервалу соответствует процесс постепенного превращения гексагональной модификации и очень близкой к ней по структуре стеклообразной двуокиси германия в тетрагональную модификацию. Гексагональная

модификация имеет плотность 4,280 $г \cdot см^{-3}$ и параметры ячейки: $a = 4{,}987$ Å и $c = 5{,}652$ Å. Стеклообразная аморфная двуокись близка к ней по плотности, равной 3,667 $г \cdot см^{-3}$, и расположению атомов, которое близко к гексагональной ячейке, но с нарушенной периодичностью решетки. Нерастворимая в воде тетрагональная модификация двуокиси имеет значительно бо́льшую плотность, равную 6,277 $г \cdot см^{-3}$, и иные параметры ячейки: $a = 4{,}395$ Å и $c = 2{,}860$ Å.

Хотя в ходе описанных в предыдущем параграфе экспериментов по высокотемпературным прогревам в вакууме превращение первичной стеклообразной пленки двуокиси в тетрагональную поликристаллическую пленку, видимо, не завершалось в большинстве случаев, тем не менее образование отдельных микрокристалликов последней, безусловно, имело место. Вследствие большого различия в величинах плотности и параметров элементарной ячейки обоих видов двуокиси при этом неизбежно было появление микроучастков обнаженной поверхности германия с ненасыщенными валентными связями или иными валентностями поверхностных атомов, т. е. тех самых дефектов, которые приняты нами в качестве основы рекомбинационного центра.

Наконец, полностью соответствуют выдвинутому предположению и результаты высокотемпературных прогревов в кислороде и озоне. При этом происходит окисление обнажающихся микроучастков поверхности германия, особенно интенсивное в случае озона, который распадается с выделением атомарного кислорода. В результате получается поверхность с «залеченными» как старыми, так и вновь образованными дефектами, на которой отсутствует колоколообразная компонента скорости поверхностной рекомбинации. В отличие от случая высокотемпературных прогревов в вакууме, на такой поверхности эта компонента не может появиться и в результате последующей адсорбции молекул воды, что и наблюдается на опыте. Высокая стабильность такой поверхности и неизменность ее электрофизических свойств даже после погружения в жидкую воду подтверждают действительное существование процесса превращения пленки двуокиси германия в нерастворимую

тетрагональную модификацию. В этом случае такой процесс, видимо, практически проходил до конца.

В заключение необходимо отметить, что рекомбинационные центры рассмотренного типа являются наиболее типичными, но не единственными рекомбинационными центрами на поверхности германия.

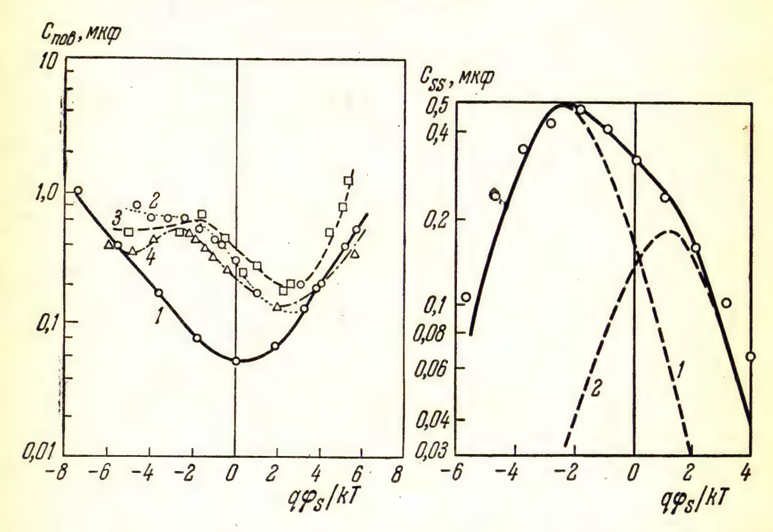


Рис. 27.1. Зависимость дифференциальной поверхностной емкости от поверхностного потенциала для границы германий-электролит. Кривая *1* — чистый электролит, кривые *2*, *3*, *4* — электролиты с ионами меди в разных концентрациях.

Рис. 27.2. Дифференциальная емкость поверхностных состояний и аппроксимирующие ее теоретические кривые с $\varepsilon_t = 2{,}2\,kT$ (кривая *1*) и $\varepsilon_t = 1{,}2\,kT$ (кривая *2*).

В работах В. Брэттена и П. Бодди [258] были осуществлены условия, когда граница раздела германий — электролит вела себя, судя по измерениям поверхностной емкости и поверхностной фото-ЭДС, как не имеющая поверхностных состояний с концентрациями больше чем $3 \cdot 10^9$ *см*$^{-2}$. Последующее введение в электролит ионов ряда металлов (меди, серебра, золота) приводило к возникновению поверхностных состояний, в том числе и центров рекомбинации [259, 260]. Изменение дифференциальной поверхностной емкости, обусловленное появлением этих состояний, показано на рис. 27.1

и после вычитания емкости слоя пространственного заряда — на рис. 27.2. Видно, что емкость поверхностных состояний хорошо аппроксимируется суммой двух теоретических кривых для дискретных уровней.

На рис. 27.3 показана зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала, которая возникала после введения ионов меди в электролит и была определена по эффективному времени жизни. Аппроксимирующая экспериментальные данные теоретическая кривая имеет полуширину, хорошо согласующуюся с энергетическим положением одного из уровней, определенных из емкостных измерений. Результаты в случаях с добавлением в электролит ионов золота и серебра были в общем подобными, хотя параметры поверхностных состояний заметно различались, как это следует из данных таблицы 27.1. Малые концентрации рекомбинационных поверхностных состояний оставались и в том случае, когда на поверхности высаживалось большое количество атомов металла, образующего в этом случае специфические кластеры [261].

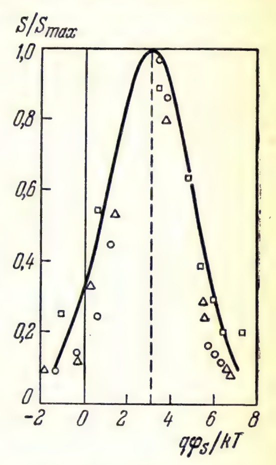


Рис. 27.3. Скорость поверхностной рекомбинации на границе раздела германия с электролитом, содержащим медь в разных концентрациях, и аппроксимирующая ее теоретическая кривая ($\varepsilon_t = 1{,}2\ kT$; $q\xi/kT = 3$).

Таблица 27.1

Параметры поверхностных центров, образующихся на германиевом электроде в электролите K_2SO_4 при введении в него ионов меди, серебра и золота

Ион	$\frac{\varepsilon_{t1}}{kT}$	N_{t1}, $см^{-2}$	$\frac{\varepsilon_{t2}}{kT}$	N_{t2}, $см^{-2}$	σ_p, $см^2$	σ_n, $см^2$
Cu^{++}	−1,9	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	1,2	$1{,}9 \cdot 10^{10}$	$6{,}0 \cdot 10^{-14}$	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$
Ag^{+}	−4,1	$1{,}9 \cdot 10^{11}$	−0,55	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	$2{,}0 \cdot 10^{-14}$	$7{,}4 \cdot 10^{-17}$
Au^{+++}	−0,9	$1{,}8 \cdot 10^{11}$	2,5	$4{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}1 \cdot 10^{-15}$	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$

Возрастание скорости поверхностной рекомбинации было получено при нанесении меди [262] и золота [263] на реальную поверхность в процессе травления или последующих обработок. В то же время действие других металлов (In, Sb, Cd, Fe, Zn) гораздо менее определенно, а серебро способно даже нейтрализовать избыточные центры рекомбинации, введенные при действии золота [264, 265]. В ряде исследований [261, 262, 266] было выявлено влияние условий осаждения металла на поверхности полупроводника (кислотности раствора, освещения и т. п.), свидетельствующее о важной роли характера его связей с поверхностью в изменении энергетического спектра поверхностных состояний.

Все сказанное позволяет сделать общее заключение, что случай активации поверхностных центров рекомбинации атомами металлов принципиально не отличается от рассматривавшегося ранее случая активации их молекулами воды. В обоих случаях определяющую роль играют первоначально присутствующие дефекты поверхности полупроводников, на которых и происходит закрепление чужеродных молекул или атомов, активирующих эти дефекты в качестве центров рекомбинации. Строение образующихся поверхностных комплексов в случае активации атомами металлов, по-видимому, более сложно, что осложняет расшифровку влияния характеристик комплекса (его зарядового состояния, величин дипольного или квадрупольного момента) на параметры поверхностных центров рекомбинации. Это же обстоятельство приводит к различию электронных параметров поверхностных центров рекомбинации; в отличие от рекомбинационных центров, активированных молекулой воды, когда наблюдалось практически полное постоянство этих параметров.

Экспериментальные данные по захвату позволяют говорить о трех различных типах центров захвата, проявляющихся при различных состояниях поверхности германия.

Прежде всего, это те центры захвата, которые наблюдаются на свежетравленной поверхности германия и остаются практически неизменными в процессе естественного старения или при ускоренной стабилизации по-

верхности за счет откачки в вакууме до остаточного давления порядка 10^{-6} *тор*.

Поскольку результирующая кривая захвата после высокотемпературных прогревов в кислороде или озоне весьма близка к кривой, соответствующей такой «стабилизированной» поверхности, имеются веские основания предполагать, что она обусловлена захватом на те же самые центры захвата. Таким образом, можно выделить первую группу центров захвата, концентрации которых не изменяются ни при удалении особо слабо связанной воды с поверхности германия, ни в результате доокисления этой поверхности при высокотемпературных прогревах в озоне. Распределение поверхностных уровней, соответствующих этим центрам, по их энергетическому положению хорошо аппроксимируется двумя экспонентами. Параметры этих экспонент, т. е. предэкспоненциальные множители A и B и коэффициенты в их показателях a и b, существенно зависят от качества механической (шлифовка, полировка) и химической (травление) обработки поверхности германия и заметно различаются для разных образцов, прошедших даже однотипную обработку, но без строгой стандартизации ее условий.

Следует отметить своеобразную корреляцию между общей концентрацией поверхностных уровней, соответствующих центрам захвата этой группы, и степенью симметрии их расположения по отношению к центру запрещенной зоны на поверхности. Чем выше качество поверхностной обработки и, соответственно, меньше общая концентрация поверхностных уровней, тем более симметричным является их распределение. Отмеченная корреляция могла наблюдаться, конечно, в ограниченном диапазоне изменения концентраций поверхностных уровней, так как при плохой обработке поверхности практически осуществимый диапазон изменения поверхностного потенциала становится весьма малым.

Типичными значениями параметров распределений уровней по их энергетическому расположению в запрещенной зоне на поверхности германия, в случаях достаточно хорошей поверхностной обработки германия, являются следующие: $A, B \sim 10^{11}$ $см^{-2} \cdot эв^{-1}$, $a, b \sim 0{,}1 \div 0{,}2$.

Этим значениям параметров распределений соответствуют концентрации поверхностных уровней в середине запрещенной зоны, там где они минимальны, лежащие в пределах $(0,5 \div 1) \cdot 10^{10}$ *см*$^{-2}$. Суммарная концентрация поверхностных уровней по всей экспериментально достижимой методом эффекта поля части запрещенной зоны на поверхности лежит в пределах $(1 \div 3) \cdot 10^{11}$ *см*$^{-2}$.

Этим поверхностным уровням должны соответствовать весьма устойчивые дефекты границы раздела германий — слой окисных соединений. Поскольку концентрация этих дефектов, к тому же, зависит от характера поверхностной обработки, то естественно предположить, что они обусловлены структурными дефектами строения поверхности самого германия и влиянием примесей в травителе и промывочной воде. К их числу могут относиться пустые узлы или поверхностные углубления микроскопических размеров и такие же выступы; выходы на поверхность дислокаций, границ мозаичности и микроблочности реального кристалла; микроскопические поверхностные «ступеньки», обусловленные выходом на поверхность двух элементарных кристаллографических плоскостей и т .д. и т. п. К их числу, наконец, следует отнести и макроскопические нерегулярности поверхностной структуры (рельеф поверхности), обусловленные самой механической обработкой и последующим травлением, характеристические размеры которых, в зависимости от качества поверхностной обработки, лежат в пределах от микрона до сотен ангстрем. Отметим, что поверхностная концентрация «особых точек» такого рельефа, т. е. выступов и впадин, при его характеристических размерах порядка сотен ангстрем неплохо соответствует суммарной концентрации поверхностных центров захвата рассматриваемого типа. Придавать особое значение этому совпадению едва ли целесообразно, ввиду большого количества возможных причин образования структурных и химических дефектов поверхности, однако само по себе оно является, безусловно, интересным.

Следующая группа центров захвата проявляется в опытах по прогревам в вакууме или сухих газах, достигая максимальной концентрации, почти на порядок превышающей исходную, в результате прогрева при

500° K. Отличительной особенностью этой группы центров захвата является их способность вполне воспроизводимо нейтрализоваться при последующей адсорбции воды или других полярных молекул. Для выяснения их физико-химической природы весьма важны также две другие особенности их поведения: 1) в ходе прогревов в вакууме при $600 \div 650°$ K они теряют способность к нейтрализации и тем полнее, чем выше температура и больше длительность прогрева; 2) в результате высокотемпературных прогревов в кислороде или озоне они необратимо исчезают.

Наиболее естественно предположить, что эффект нейтрализации центров захвата имеет ту же природу, что и рассмотренный ранее эффект нейтрализации поверхностных рекомбинационных центров. Отметим, что в обоих случаях нам нет необходимости требовать, чтобы в результате нейтрализации одно из сечений захвата центра рекомбинации или единственное, отличное от нуля, сечение захвата становились бы равными нулю. В обоих случаях вполне достаточно, чтобы они уменьшились на несколько порядков величины, так как при этом эффективность центров рекомбинации резко упадет, и они перестанут проявляться в исследовавшихся эффектах, а центры захвата перейдут из разряда быстрых поверхностных состояний в медленные.

Последнее означает, что хотя захват такими центрами будет по-прежнему проявляться в равновесных условиях, в случае квазиравновесного эффекта поля, измеряемого на определенной частоте, эти центры захвата могут выпасть из игры, так как захват на них не будет успевать за изменением положения уровня Ферми на поверхности. Именно таково положение дел с рассматриваемой группой поверхностных центров захвата.

В предыдущем параграфе отмечалось, что изменения полного поверхностного заряда в ходе прогревов в вакууме весьма невелики, примерно на порядок меньше наблюдавшихся изменений концентраций быстрых поверхностных состояний. Там же было высказано предположение, что наиболее естественно этот результат может быть объяснен превращением медленных состояний в быстрые в результате прогревов в вакууме и

обратным превращением при адсорбции воды или других полярных молекул.

Так как при нейтрализации исчезают сразу обе системы уровней, расположенных в нижней и в верхней половинах запрещенной зоны, то этот результат легче всего понять в предположении, что обе системы уровней принадлежат одним и тем же центрам, которые, таким образом, должны быть двузарядными. Практически полная симметрия кривых захвата, во всяком случае, не противоречит этому предположению. Поскольку, с другой стороны, эффект нейтрализации центров полярными молекулами может иметь место только по отношению к нейтральным центрам, это означает, что захват как дырки, так и электрона происходит при нейтральном состоянии центра. Иначе говоря, уровни, расположенные в нижней половине запрещенной зоны на поверхности, соответствуют захвату дырки нейтральным центром. Если считать основным признаком донора нейтральность центра, когда он заполнен электроном, и положительный его заряд, когда он пуст, то нижняя система уровней может быть названа донорной. Необходимо, однако, помнить, что эта система уровней взаимодействует с валентной зоной, так что принятое определение не будет удовлетворять другому, часто используемому (хотя и недостаточно строгому) определению донора, как уровня, который поставляет электроны в зону проводимости.

В соответствии с основным свойством двузарядных центров, верхняя система уровней вообще отсутствует, когда уровни нижней системы не заполнены электронами (т. е. заполнены дырками из валентной зоны). В том же случае, когда уровни нижней системы заполнены электронами, а центры, таким образом, нейтральны, имеется вторая система уровней, расположенных в верхней половине запрещенной зоны и способных захватывать электроны из зоны проводимости. Эта система может быть названа акцепторной, однако, тоже только в том смысле, как и предыдущая — донорной. Именно эти уровни являются акцепторами постольку, поскольку они соответствуют нейтральному состоянию центров, когда они не заполнены электронами, и отрица-

тельному заряду центров, когда они заполняются электронами из зоны проводимости.

Обе системы уровней вводятся в первую очередь в качестве уровней захвата, т. е. сечение захвата электрона из зоны проводимости на уровни нижней системы предполагается равным нулю или по крайней мере на много порядков величины меньшим сечением захвата дырки из валентной зоны, а для верхней системы уровней, наоборот, сечение захвата дырки — много меньшим сечения захвата электрона. Эти предположения не являются, однако, обязательными. Можно предполагать, как это обсуждалось ранее, что обе системы уровней вносят свой вклад и в поверхностную рекомбинацию, хотя при этом приходится накладывать весьма специальные ограничения на соотношения сечений захвата дырки и электрона уровнями каждой из систем и обеих систем по отношению друг к другу, для того чтобы удовлетворить экспериментальным данным.

Потеря рассматриваемыми центрами способности к нейтрализации в результате длительных прогревов в вакууме при температуре около 650° К кажется, на первый взгляд, весьма загадочной. Однако, на самом деле, именно эта особенность их поведения дает некий ключ к выяснению их физико-химической природы. Очевидно, что в результате таких прогревов рассматриваемый дефект структуры должен распадаться на два независимых, один из которых должен обладать донорными, а другой акцепторными свойствами. Из известных дефектов структуры границы раздела германия и пленки окисных соединений как будто наиболее полно отвечает этому требованию мостик $\equiv$Ge—O—Ge$\equiv$. При прогреве в вакууме представляется вполне возможным разрыв этого мостика и образование двух дефектов: $\equiv$Ge—O$^{\bullet}$ и $\equiv$Ge$^{\bullet}$, из которых первый является донором в обычном смысле этого слова (т. е. и поставщиком электронов в зону проводимости и положительно заряженным центром, когда он отдал свой электрон), а второй — акцептором, также удовлетворяющим обоим определениям такого дефекта.

Естественно, что оба новых образования уже не способны к нейтрализации, так как не нуждаются

в наличии локального поля диполя для увеличения соответствующих сечений захвата. Кроме того, концентрация дефектов каждого типа равна концентрации исходных дефектов, так что в результате длительного прогрева в вакууме при 650° К происходит только изменение свойств центров, но не их концентрации, как это и было найдено в работе [241]. Энергия активации, соответствующая разрыву связи Ge—O в рассматриваемом мостике, по данным работы [195] хорошо соответствует необходимой для такого процесса температуре прогрева.

Наконец, предлагаемая модель дефектов полностью отвечает и последней, найденной экспериментально, особенности их поведения: в результате высокотемпературных (650—750° К) прогревов в кислороде или озоне эти дефекты необратимо исчезают. Очевидно, что такие прогревы соответствуют доокислению рассматриваемых дефектов до вида двойных мостиков ≡Ge—O—O—Ge≡, которые являются основными образованиями на границе раздела германий — пленка окисных соединений и которым не соответствуют какие-либо уровни в средней половине запрещенной зоны германия на поверхности.

Третья группа центров захвата преобладает на поверхности германия после прогревов в вакууме при температурах 700—750° К. Как отмечалось, такие прогревы соответствуют резкому возрастанию концентраций центров захвата, а также и потенциальных центров поверхностной рекомбинации, которые проявляются после адсорбции молекул воды на поверхности германия. Такие же прогревы в атмосфере кислорода или озона, напротив, приводят к стабилизации поверхности, полному исчезновению колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, которая не появляется даже и после адсорбции молекул воды, и резкому уменьшению концентраций центров захвата. Все эти факты хорошо согласуются с предположением, что вновь возникающие центры представляют собой уже рассмотренные образования типа ≡Ge—O· и ≡Ge·.

Высокотемпературные прогревы в вакууме могут приводить к резкому росту концентрации таких образований за счет целого ряда процессов. Среди них наиболее существенными являются, по-видимому, следующие: рас-

смотренное выше разрушение мостиков ≡Ge—O—Ge≡; превращение гексагональной формы двуокиси германия в тетрагональную с обнажением микроучастков «чистой» поверхности германия; частичное разрушение германольных групп ≡Ge—OH с выделением одной молекулы воды на каждые две такие группы и образованием пар все тех же дефектов вида ≡Ge—O• и ≡Ge•.

Возрастание концентраций дефектов типа ≡Ge• в ходе высокотемпературных прогревов в вакууме объясняет резкий рост колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации при последующей адсорбции молекул воды, поскольку такие дефекты являются основой поверхностных центров рекомбинации. Важным аргументом в пользу рассматриваемой модели является отмеченное в работе [231] соответствие между изменениями значений S_{max} и наклонов кривых захвата после таких прогревов, которое только в этом случае и встречается в действительности. Наконец, высокотемпературные прогревы в кислороде или озоне ведут к стабилизации поверхности и необратимому исчезновению рассматриваемых центров рекомбинации и захвата за счет доокисления поверхности с образованием мостиков ≡Ge—O—O—Ge≡.

Для того чтобы завершить описание дефектов границы раздела германий — пленка окисных соединений, следует, видимо, упомянуть о поверхностных уровнях захвата, расположенных ниже потолка валентной зоны на поверхности. Такие уровни проявлялись в описанных выше опытах по поверхностной фотопроводимости германия (см. § 15). Согласно расчетам Коутецкого [6], им могут соответствовать упоминавшиеся выше германольные группы ≡Ge—OH, однако этот вопрос требует дополнительных исследований. В частности, не вполне ясен вопрос об их возникновении на атомарно-чистой поверхности, полученной сколом в сверхвысоком вакууме, где они были впервые обнаружены экспериментально [129].

Изложенным представлениям о физико-химической природе дефектов границы раздела германий — пленка окисных его соединений, во всяком случае, не

противоречат известные данные о свойствах границ раздела германия с пленками неокисных его соединений.

Наиболее изучены свойства такой границы германия с пленкой сульфида германия [230]. Такая поверхность является весьма стабильной, не имеет колоколообразной компоненты скорости поверхностной рекомбинации, а захват носителей заряда на ней, хотя и достаточно сильно выражен, не претерпевает изменений при прогревах и изменениях газового окружения сколько-нибудь подобных описанным для поверхности, покрытой пленкой окисных соединений. Свойства такой поверхности ближе всего к свойствам поверхности германия, полученной высокотемпературным прогревом в озоне, за исключением значительно более сильно выраженного захвата. Этот результат, очевидно, не случаен. Относительно высокая температура процесса сульфидизации поверхности германия ($\sim 700^\circ$ K) обеспечивает достаточно полное завершение реакции, в результате чего поверхностных атомов с ненасыщенными связями, по-видимому, практически не остается. Если же они в каком-то количестве и имеются, то образование достаточно плотной и нерастворимой в воде (подобно тетрагональной форме двуокиси германия) пленки сульфида препятствует проникновению молекул воды к этим дефектам. По той же причине практически не изменяется с изменением внешних условий и концентрация дефектов, которые соответствуют центрам захвата.

В общем близкими свойствами обладает и граница раздела германия с нитридом германия, концентрация центров захвата на который может быть получена сравнительно небольшой, во всяком случае, при определенных условиях синтеза этой границы.

Последним вопросом, который надлежит обсудить, является вопрос о непрерывности спектров поверхностных уровней захвата, которая с достаточно большой убедительностью следует из экспериментальных данных. Из общих теоретических соображений непрерывные спектры поверхностных уровней и даже поверхностные зоны должны ожидаться в тех случаях, когда концентрации таких уровней достаточно велики, порядка концентраций поверхностных атомов. Рассмотренные выше

экспериментальные данные в основном относятся к случаю относительно малых суммарных по всей запрещенной зоне концентраций поверхностных центров, порядка тысячных или сотых долей (после относительно сильных воздействий) концентрации поверхностных атомов, что и дало нам право с самого начала рассматривать их в качестве дефектов границы раздела германий — защитная пленка.

В этих случаях казалось бы естественным ожидать появления дискретных поверхностных уровней, так как взаимодействие дефектов, достаточно далеко, в среднем, расположенных друг от друга, должно быть мало и не может приводить к расщеплению уровней в зоны или квазинепрерывно распределенные системы.

Ключом к поставленной проблеме может явиться, как нам представляется, общность характера распределения поверхностных уровней захвата по их энергетическому положению в запрещенной зоне при изменениях природы самих дефектов. Действительно, начиная от исходных кривых захвата, полученных на свежетравленой поверхности германия, и при всех последующих воздействиях на эту поверхность, приводящих к возрастанию наклона кривых захвата в любой их точке на один, а то и два порядка величины, характер распределения уровней остается неизменным. Тот же характер распределения поверхностных состояний остается и при попытках легирования реальной поверхности полупроводника примесями металлов [263, 264, 265]. Вместо ожидавшегося появления дополнительных дискретных уровней, как это было найдено на границе германий — электролит [259, 260], на реальной поверхности повышается общая концентрация поверхностных состояний по всему их спектру, при сравнительно небольших искажениях характера самого спектра. Точно так же возрастает общая концентрация поверхностных состояний по всему спектру при бомбардировке поверхности полупроводников электронами [220], а также ионами [181] или другими частицами, если только их энергия и доза облучения не столь велики, чтобы привести к полной аморфизации поверхности. С другой стороны, силанирование поверхности приводит к тем большему уменьшению

концентрации поверхностных состояний, также по всему их спектру, чем большее количество активных поверхностных групп замещается связями ≡Ge—O—Si≡ [271], непосредственно фиксируемыми методом инфракрасной спектроскопии.

Во всех этих случаях энергетический спектр быстрых поверхностных состояний может быть описан двумя системами уровней с концентрациями, экспоненциально возрастающими по мере приближения энергетических положений уровня к краям зоны проводимости и валентной. Если учесть, что физико-химическая природа поверхностных дефектов на границе полупроводника с защитной пленкой во всех этих случаях должна быть существенно различной, то неизменность характера энергетического спектра поверхностных состояний представляется весьма удивительной.

Подчеркнем еще раз, что эта неизменность характера спектра сама по себе являлась серьезным аргументом против гипотезы о дискретности спектра поверхностных состояний, как это было отмечено в работе автора [M10]. Последующие результаты исследований при пониженных температурах [203, 204], данные о влиянии поверхностного легирования и, наконец, пока еще немногочисленные, но достаточно убедительные итоги исследований защитных пленок неокисной природы позволяют полностью отказаться от гитопезы о преобладании систем дискретных поверхностных уровней.

Более того, совокупность этих результатов заставляет искать какие-то общие и достаточно фундаментальные причины появления характерных непрерывных спектров поверхностных состояний, вид которых остается практически тем же самым при различной природе поверхностных дефектов. В настоящее время известны две попытки объяснения характера спектра поверхностных состояний, базирующиеся на достаточно общих предположениях о строении реальной поверхности полупроводника.

Основной идеей первой попытки является предположение об определяющей роли рельефа поверхности полупроводника [267, 268]. Эта гипотеза опирается на обнаруженное в ряде работ [72, 205, 206] различие времен

релаксации быстрых поверхностных состояний, которое позволяет их разделить на две группы: умеренно быстрых и сверхбыстрых. К первой группе относится сравнительно небольшое количество поверхностных состояний, преимущественно расположенных в средней части запрещенной зоны. Предполагается, что эти поверхностные состояния обусловлены поверхностными дефектами и реально существуют в действительности. Сверхбыстрые состояния определяют основную часть наблюдаемого в эксперименте захвата и, в первую очередь, ту его часть, которая соответствует экспоненциальному возрастанию концентраций поверхностных состояний по мере удаления уровня Ферми на поверхности от середины запрещенной зоны. По мнению авторов гипотезы, эта часть захвата, а, соответственно, и сами сверхбыстрые поверхностные состояния являются кажущимися и обусловлены уменьшением эффективной подвижности носителей заряда за счет рельефа поверхности полупроводника.

В качестве основного аргумента в пользу этого предположения авторы выдвигают близость вида экспериментальных кривых захвата и теоретических кривых заряда в приповерхностном слое пространственного заряда в зависимости от поверхностного потенциала. Параллелизм в изменении внешнего вида этих двух кривых при изменениях температуры, примесного содержания и ширины запрещенной зоны полупроводника достаточно наглядно, хотя и не всегда вполне корректно показан в рассматриваемых работах. Наконец, в качестве контрольного эксперимента в работе [268] приводятся результаты сопоставления экспериментально измеренной и теоретически рассчитанной дифференциальной приповерхностной емкости в зависимости от поверхностного потенциала. Существенное расхождение этих кривых интерпретируется авторами как доказательство отсутствия в действительности сверхбыстрых состояний, поскольку измерения проводились на такой частоте, когда захват на эти состояния должен был бы вносить свой вклад в приповерхностную емкость.

Переходя к обсуждению изложенных представлений, необходимо, прежде всего, отметить, что на возможное

влияние рельефа поверхности на результаты экспериментов по методу эффекта поля давно указывалось в работе В. Е. Лашкарева [271], а в более недавнее время это влияние рассчитывалось в работе [269]. При этом, так же как и в обсуждаемых работах, речь шла о влиянии рельефа на эффективную подвижность носителей заряда, в результате которого фактически имеющие место значения эффективных подвижностей могут оказаться значительно меньшими теоретических значений, рассчитанных по Шрифферу или на основании более поздних работ [28].

Тогда решающим экспериментом для рассматриваемой гипотезы является получение экспериментальных кривых захвата при использовании экспериментально же измеренных значений эффективной поверхностной подвижности носителей заряда. В уже рассмотренной работе [128] описаны результаты таких измерений в довольно значительном диапазоне температур, причем полученные кривые захвата являются весьма типичными. Иными словами — использование измеренных экспериментально значений подвижности не сказалось существенно на виде кривых захвата, хотя и привело к некоторым количественным изменениям их. Интересно отметить, что характер распределения поверхностных состояний оказался одним и тем же при весьма резких различиях в глубине рельефа на двух разных поверхностях германия, тогда как значения эффективной подвижности дырок на них действительно существенно различались.

Помимо этого основного аргумента, против рассматриваемой гипотезы могут быть выдвинуты и некоторые другие, например, значительное и в определенной области воспроизводимое изменение кривых захвата при описанных выше прогревах в вакууме, когда трудно предполагать изменения рельефа поверхности. В то же время отмеченная авторами рассматриваемой гипотезы близость кривых захвата и заряда в слое пространственного заряда вовсе не является удивительной, если только не исходить из предположения о дискретности поверхностных состояний. В случае экспоненциального закона распределения поверхностных состояний по энергии обе кри-

вые должны иметь экспоненциальный характер с близкими значениями коэффициентов в показателях экспонент. Наконец, внимательное рассмотрение приводимых в работе [268] данных по измерению приповерхностной емкости показывает, что их сопоставление с теоретической кривой проведено некорректно и на самом деле они вовсе не свидетельствуют об отсутствии сверхбыстрых поверхностных состояний на реальной поверхности германия. Таким образом, следует признать, что попытка объяснения характера спектра поверхностных состояний определяющим влиянием рельефа поверхности полупроводника не выдерживает критики.

Вторая попытка интерпретации вида спектров поверхностных состояний базируется на гипотезе об определяющей роли разупорядоченности реальной поверхности полупроводника [34]. Наличие такой разупорядоченности как будто не вызывает никаких сомнений. Действительно, из самых общих соображений следует, что границу раздела между полупроводником и покрывающей его защитной диэлектрической пленкой, при современных методах ее получения, нельзя представлять себе в виде сколько-нибудь совершенного гетероперехода.

Высокие скорости процесса окисления как при жидкостных видах травления, так и при термической оксидации неизбежно должны привести к образованию переходного слоя между самим полупроводником и пленкой окисных его соединений, внутри которого атомы кристалла полупроводника заведомо занимают нерегулярные положения. Эта нерегулярность обусловлена внедрением атомов кислорода в приповерхностный слой полупроводника, уходом части атомов полупроводника в окисный слой и, наконец, многообразием химических и адсорбционных связей атомов полупроводника с атомами кислорода, молекулами воды, гидроксильными группами и другими чужеродными атомами, молекулами и радикалами, присутствующими на реальной поверхности. Качественно та же ситуация должна иметь место при образовании пленок неокисной природы: сульфидов, нитридов, карбидов и т. п.

Упоминавшиеся в главе V результаты исследований структуры поверхности полупроводников методом

дифракции медленных электронов являются прямым подтверждением изложенных соображений. Согласно многочисленным данным таких исследований, изменение поверхностной структуры при адсорбции первого монослоя на атомарно-чистой поверхности полупроводника сменяется при дальнейшем окислении полным исчезновением дифракционной картины. Этот результат интересен для нас в двух отношениях. Во-первых, он подтверждает предположение о неупорядоченности структуры окисной пленки при толщине ее уже в два-три монослоя. Во-вторых, он указывает на то, что, при образовании связей атомов полупроводника с атомами кислорода в пределах первого монослоя последнего, специфическая поверхностная структура атомарно-чистой поверхности заменяется на обычную, т. е. поверхностные атомы полупроводника возвращаются в свои нормальные положения в решетке. Если перенести этот последний результат на случай реальной поверхности, то, видимо, можно ожидать, что при изменениях характера химических и адсорбционных связей в переходном слое реальной поверхности полупроводника может изменяться и степень неупорядоченности строения этого переходного слоя.

Представление о неупорядоченности строения переходного слоя хорошо согласуется и с результатами исследования адсорбции ряда газов и паров на реальной поверхности полупроводников. Так, по данным работ [94, 131], теплота адсорбции молекул воды на поверхности германия изменяется от 20—25 *ккал/моль* при малых заполнениях поверхности до величин, близких к 4 *ккал/моль* при больших заполнениях поверхности адсорбированными молекулами воды. Одно из возможных объяснений постепенного изменения теплоты адсорбции в таких широких пределах может основываться на представлении, что адсорбция начинается на поверхностных ячейках кристалла с наиболее сильными искажениями локального потенциала, а затем постепенно захватывает и все менее искаженные ячейки.

По-видимому, естественно будет предположить, что сами искажения потенциала в результате адсорбции, в особенности, полярных молекул будут уменьшаться.

Наконец, совершенно очевидно, что степень неупорядоченности поверхности, понимая под этим как общее количество поверхностных атомов кристалла, находящихся в нерегулярных положениях, так и степень искажения потенциала в соответствующих ячейках, может существенно изменяться в результате относительно сильных воздействий, приводящих к существенным изменениям строения переходного слоя и самой защитной пленки.

Изложенные соображения дают, как можно думать, достаточно надежную базу для попытки объяснения самого характера спектра поверхностных состояний и его изменений при различных внешних воздействиях. Из теории разупорядоченных систем известно, что, при не слишком большой степени разупорядоченности, последняя проявляется в возникновении «хвостов» плотности состояний, проникающих в запрещенную зону энергий [M6]. Учитывая все рассмотренные выше причины возникновения разупорядоченности реальной поверхности полупроводника, включая сюда и возможное влияние геометрического рельефа, можно думать, что их совместное действие приводит к практически случайному распределению значений локального потенциала приповерхностных ячеек полупроводника. Случайному же потенциалу с гауссовским законом распределения соответствует, как показано для двумерных решеток в работе [272], экспоненциальное распределение плотности состояний в «хвостах» с показателем экспоненты, пропорциональным энергетическому положению уровня в запрещенной зоне. Хотя рассмотренный в цитированной работе случай не полностью соответствует ситуации на реальной поверхности, он и не настолько далек от нее, чтобы соответствие экспериментально найденному закону распределения поверхностных состояний могло бы рассматриваться в качестве случайного совпадения.

В соответствии с тем, что говорилось выше, закон распределения поверхностных состояний по энергии будет оставаться одним и тем же, вне зависимости от того, каким способом получена разупорядоченная поверхность, если только характер распределения локального

потенциала приповерхностных ячеек останется случайным. Однако значения параметров в законах распределения: предэкспоненциальных множителей A и B и коэффициентов в показателях экспонент a и b могут, разумеется, изменяться в зависимости от степени разупорядоченности поверхности. Полученные в наших исследованиях результаты различных внешних воздействий, а также упоминавшиеся выше результаты работ по силанированию поверхности, ее поверхностному легированию, бомбардировке поверхности полупроводников электронами и более тяжелыми частицами могут быть объяснены на основе этих соображений.

Остановимся, например, на уточнениях, которые позволяют внести изложенные соображения в описанную ранее картину изменения природы центров захвата на поверхности германия в результате прогревов при различных температурах. Если не вводить представления о роли разупорядоченности реальной поверхности, то изложенные выше предположения об изменении природы преобладающих на поверхности дефектов связи германий — кислород должны были бы соответствовать изменениям энергетических положений и концентраций дискретных поверхностных уровней. Быть может, только в результате наиболее высокотемпературных прогревов в вакууме, когда концентрации дефектов становятся достаточно велики для их возможного взаимодействия, можно было бы ожидать размытия дискретных уровней в поверхностные зоны.

При учете роли разупорядоченности приповерхностных слоев, изменение природы и концентраций преобладающих дефектов связи ведет к изменению степени разупорядоченности, которая проявляется в изменениях параметров распределения значений локального потенциала приповерхностных ячеек кристалла, а, соответственно, и в величинах параметров, описывающих распределения плотности состояний в «хвостах», выходящих в запрещенную зону. Дополнительное окисление поверхности в ходе высокотемпературных прогревов в озоне ведет, например, к возрастанию степени упорядоченности поверхности. При этом исчезают дефекты с наиболее крайними значениями локального потенциала,

что соответствует уменьшению диапазона его распределения и уменьшению плотности состояний в удаленных от границ объемных зон частях «хвостов». По-видимому, так же следует объяснять и влияние силанирования поверхности.

С другой стороны, высокотемпературные прогревы в вакууме, а также поверхностное легирование и бомбардировки приводят к увеличению степени разупорядоченности как по общей концентрации дефектов, так и по диапазону распределения локального потенциала, а, соответственно, и общему увеличению плотности состояний в «хвостах». При очень большой разупорядоченности поверхности, возникающей в результате, например, шлифовки или бомбардировки большими дозами тяжелых частиц, может, видимо, измениться и характер законов распределения состояний в «хвостах». Этот случай, однако, должен рассматриваться иначе даже и в качественном отношении, поскольку приведенное рассмотрение относилось к малым степеням разупорядоченности поверхности.

Помимо характера распределения поверхностных состояний по энергии, развиваемые представления позволяют качественно понять и ряд других особенностей, характерных для поверхностных состояний на реальной поверхности. Поскольку степень ее разупорядоченности предполагается относительно небольшой, можно думать, что локальный потенциал и энергетические уровни электронов большинства поверхностных атомов мало отличаются от объемных значений. Соответственно, эти поверхностные уровни имеют энергии, близкие к уровням объемных зон, а вопрос об их взаимодействии с ними определяется характером соответствующих волновых функций. Это соображение позволяет понять, почему интегральная концентрация поверхностных состояний по всей ширине запрещенной зоны на хорошо обработанных реальных поверхностях примерно на два-три порядка ниже концентрации поверхностных атомов. Одновременно оно проливает некоторый свет на вопрос о возможном происхождении обнаруженных экспериментально поверхностных уровней с энергетическими положениями, соответствующими объемным зонам.

Результирующий спектр поверхностных состояний определяется, согласно развиваемым представлениям, не только пространственной разупорядоченностью атомов решетки, как в случае объемно разупорядоченного кристалла, но и различным характером химических и адсорбционных связей поверхностных атомов кристалла с инородными атомами, молекулами и радикалами. Можно думать, что это обстоятельство открывает путь для понимания различий во временах релаксации взаимодействия поверхностных состояний с соответствующими объемными зонами. Возможно, что на этом пути удастся объяснить деление поверхностных состояний на резко различающиеся по временам релаксации группы быстрых и сверхбыстрых состояний различием химико-адсорбционного характера связей, а обнаруженное экспериментально размытие этих времен внутри каждой группы — пространственной разупорядоченностью соответствующих центров. Это соображение базируется на том, что характер взаимодействия поверхностных состояний с объемными зонами определяется видом волновых функций, который должен быть более чувствителен к природе связей поверхностных атомов, чем энергетическое положение уровня.

В заключение необходимо остановиться на возможности существования в рамках развиваемой модели реальной поверхности дискретных поверхностных уровней. Этот вопрос представляется безусловно важным, так как экспериментальные результаты свидетельствуют о дискретности поверхностных рекомбинационных уровней на германии и кремнии, а также и о возможном существовании дискретных поверхностных уровней захвата на кремнии.

Можно думать, что возникновение таких дискретных поверхностных уровней связано с образованием относительно прочных комплексов, являющихся ассоциациями целой группы моноатомных дефектов. Если, например, основой поверхностного рекомбинационного центра на германии считать, как это обсуждалось ранее, поверхностный атом германия с ненасыщенной валентной связью, то весьма вероятно, что такой атом образует прочный комплекс со своими ближайшими соседями, что,

кстати, должно резко повысить вероятность существования самого атома в таком состоянии. Прочность связи в комплексе определяет нечувствительность энергетического положения рекомбинационного уровня к более дальнему окружению, а, соответственно, и к степени разупорядоченности поверхности кристалла, что и наблюдается на опыте. В то же время только присоединение к комплексу молекулы воды обеспечивает его рекомбинационную активность, тогда как без такой молекулы он является центром захвата, как это обсуждалось ранее. Наконец, определенные обработки поверхности германия — высокотемпературный прогрев в озоне, силанирование или сульфидирование поверхности, обеспечивают отсутствие таких комплексов, а, соответственно, и стабильное отсутствие поверхностных рекомбинационных центров обычного типа при всех условиях окружения.

Суммируя все сказанное в связи со второй попыткой интерпретации экспериментальных результатов исследования поверхностных состояний, можно утверждать, что она пока не встречает особо серьезных принципиальных возражений и позволяет качественно объяснить с единой точки зрения широкий круг экспериментальных данных. Следует, однако, еще раз подчеркнуть, что проведенное рассмотрение пока, во всяком случае, может быть принято только в качестве гипотезы, нуждающейся в детальном теоретическом обосновании. Специального рассмотрения заслуживает, например, вопрос о возможности единого представления энергетического спектра поверхностных состояний при наличии «двойной» неупорядоченности по взаимному расположению поверхностных атомов и различию их химических и адсорбционных связей, что отличает данный случай от неупорядоченности в объеме кристаллов и в однородных двумерных решетках. Еще более сложной проблемой является исследование характера волновых функций поверхностных состояний, определяющих их взаимодействие с объемными зонами.

К сожалению, эти проблемы чрезвычайно сложны для строгого теоретического рассмотрения, так что едва ли можно рассчитывать на сколько-нибудь быстрое их

решение. Не менее сложным является и экспериментальный путь проверки изложенной гипотезы, который заключается в создании совершенного гетероперехода полупроводника — диэлектрик, когда поверхностные состояния рассмотренного типа должны были бы отсутствовать. В то же время создание таких гетеропереходов имело бы весьма большое практическое значение для развития полупроводниковой микроэлектроники, обеспечивая возможность построения не только плоских, но и объемных интегральных схем, а также сложных функциональных устройств. В связи с этим дальнейшее исследование свойств границ раздела полупроводник — диэлектрик и систематическая работа в направлении уменьшения дефектности этих границ являются чрезвычайно актуальными.

ЛИТЕРАТУРА

а) монографии, обзоры, труды конференций и сборники статей

М1. С. И. Пекар, УФН **64**, 4 (1955).
М2. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960.
М3. Сб. «Травление полупроводников». «Мир», 1965.
М4. С. М. Файнштейн, Обработка поверхности полупроводниковых приборов. «Энергия», 1966.
М5. В. Шокли, Теория электронных полупроводников. ИЛ, 1953.
М6. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Изд. АН СССР, 1963.
М7. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, 1950.
М8. Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. Гостехиздат, 1949.
М9. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. Гостехиздат, 1951.
М10. А. В. Ржанов, Исследования некоторых электронных процессов на поверхности германия. Труды ФИАН СССР, т. 20, 1963.
М11. Электронные явления на поверхности полупроводников, сб. под ред. В. И. Ляшенко, «Наукова думка», Киев, 1968.
М12. A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, Semiconductor surfaces, John Willey a. Sons, N. Y., 1965.
М13. D. K. Frankl, Elektrical Properties of Semiconductor surfaces. Pergamon Press, Oxford — London, 1967.
М14. С. М. Рывкин, Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, 1963.
М15. Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics, Publ. Hause Cech. Acad. Sci, Prague, 1961.
М16. Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1962.
М17. Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Dunod, Paris, 1964.
М18. Solid Surfaces Proc. Intern. Conf. Phys. and Chemistry Solid Surfaces. North — Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964.
М19. Поверхностные свойства полупроводников, сб. под ред. А. Н. Фрумкина и др. Изд. АН СССР, 1962.
М20. Г. Гейланд, УФН **82**, 325 (1964).

M21. Физика поверхности полупроводников, сб. под ред. Г. Е. Пикуса. ИЛ, 1959.
M22. Электрофизические свойства германия и кремния, сб. под ред. А. В. Ржанова. Изд. «Сов. радио», 1956.
M23. Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников, сб. под ред. А. В. Ржанова, «Наука», Новосибирск, 1967.
M24. Проблемы физики полупроводников, сб. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. ИЛ, 1957.
M25. Полупроводниковые электронные приборы, сб. под ред. А. В. Ржанова. ИЛ, 1953.
M26. И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт, Химия германия. Изд. «Химия», 1967.
M27. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, Исследование природы доминирующих центров рекомбинации на реальной поверхности германия. Труды ФИАН СССР **48**, 1969.

Статьи

1. И. Е. Тамм, Sow. Phys. **1**, 733 (1932).
2. E. Goodwin, Proc. Cambr. Phil. Soc. **35**, 205 (1939).
3. W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
4. A. Maue, Zs. f. Phys. **94**, 717 (1935).
5. N. Statz, Zs. f. Naturforsch. **50**, 534 (1950).
6. I. Koutecky, Phys. Rev. **108**, 13 (1957); J. Phys. Chem. Sol. **14**, 241 (1960); Surf. Sci. **1**, 250 (1964); Ang. Chem. **76**, 365 (1964).
7. I. Koutecky, M. Tomasek, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 207 (1960); Phys. Rev. **120**, 1212 (1960); Surf. Sci. **3**, 331 (1965).
8. M. Tomasek, Surf. Sci. **2**, 8 (1964); **4**, 471 (1966).
9. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ **27**, 662, 960 (1953); ЖТФ **27**, 460 (1957).
10. K. Hauffe, Bull. Soc. Chem. Belg. **67**, 417 (1958).
11. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский, ДАН СССР **127**, 377 (1959).
12. Ф. Ф. Волькенштейн, Ш. М. Коган, ЖФХ **34**, 1996 (1960).
13. К. К. Свиташев, Т. И. Ковалевская, ФТП **3**, 799 (1969).
14. А. В. Ржанов, И. Г. Неизвестный, В. В. Росляков, ЖТФ **26**, 2142 (1956).
15. Б. И. Давыдов, ЖЭТФ **9**, 451 (1939).
16. W. Schottky, Zs. f. Phys. **113**, 367 (1939); **118**, 539 (1942).
17. W. Schottky, E. Spenke, Wiss. Verof. Siem. Werken **18**, 3 (1939).
18. C. G. Garrett, W. H. Brattain, Phys. Rev. **99**, 376 (1955) (перевод в [M24], стр. 345).
19. R. Seiwatz, M. Green, J. Appl. Phys. **29**, 1034 (1958).
20. I. McDougall, E. S. Stones, Trans. Roy. Soc. London **A237**, 67 (1938).
21. Р. С. Нахмансон, ФТТ **6**, 1115 (1964); в [M23], стр. 86.

22. Е. К. Пуцейко, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 34 (1952); Радиотехника и электроника **1**, 1364 (1956); ДАН СССР **91**, 1071 (1963).
23. В. Е. Лашкарев, Труды Института физики АН УССР **3**, 3 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 203 (1952); **20**, 1469 (1956).
24. К. Б. Толпыго, Труды Института физики АН УССР **3**, 25 (1952).
25. W. N. Brattain, J. Bardeen, Bell Syst. Techn. J. **32**, 1 (1953) (перевод в [M22], стр. 234).
26. E. O. Johnson, Phys. Rev. **111**, 153 (1958).
27. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **97**, 641 (1955) (перевод в [M24], стр. 287).
28. R. F. Green, D. K. Frankl, J. N. Zemel, Phys. Rev. **118**, 967 (1960).
29. W. Shockley, W. Read, Phys. Rev. **87**, 835 (1952) (перевод в [M25], стр. 121).
30. Г. Л. Бир, ФТТ **1**, 67 (1959).
31. С. П. Синица, ФТП **2**, 1229 (1968).
32. В. Л. Петрусевич, О. В. Сорокин, В. И. Круглов, ФТТ **3**, 2031 (1961).
33. С. Г. Калашников, ФТТ **26**, 241 (1956).
34. В. Н. Овсюк, А. В. Ржанов, ФТП **3**, 294 (1969).
35. А. В. Ржанов, ФТТ **4**, 1279 (1962).
36. G. G. Garret, W. H. Brattain, Bell Syst. Techn. J. **35**, 1041 (1956).
37. W. Shockley, J. T. Last, Phys. Rev. **107**, 395 (1957).
38. H. Gummel, M. Lax, Ann. Phys. **2**, 27 (1957).
39. M. Lax, Phys. Rev. **119**, 1502 (1960).
40. Ю. А. Курский, ФТТ **4**, 2620 (1962); **6**, 1485 (1964).
41. А. В. Ржанов, ФТТ **3**, 3691 (1961); ФТТ **3**, 3698 (1961).
42. А. В. Ржанов, ФТТ **2**, 2431 (1960).
43. W. Shockley, D. Pearson, Phys. Rev. **74**, 232 (1948).
44. В. Е. Лашкарев, В. И. Ляшенко, Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе, стр. 535. Изд. АН СССР, 1950.
45. G. G. E. Low, Proc. Phys. Soc. London **B68**, 10 (1955); **B69**, 1331 (1956).
46. G. Rupprecht, Phys. Rev. **111**, 75 (1958).
47. S. P. Mckelvey, R. L. Longiny, J. App. Phys. **25**, 634 (1954) (перевод в [M22], стр. 350).
48. А. В. Ржанов, Радиотехника и электроника **1**, 1086 (1956).
49. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный, ЖТФ **27**, 2440 (1957).
50. А. В. Ржанов, Н. М. Павлов, М. А. Селезнева, ЖТФ **28**, 2645 (1958).
51. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **1**, 1609 (1959).
52. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **3**, 61 (1961).
53. W. L. Brown, Phys. Rev. **100**, 590 (1955).
54. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный, ПТЭ **6**, № 4, 127 (1961).

55. A. Many, Proc. Phys. Soc. London **B67**, 9 (1954).
56. С. В. Богданов, Б. Д. Копыловский, ПТЭ **1**, № 2, 66 (1956).
57. О. В. Сорокин, ЖТФ **26**, 2467 (1956).
58. Б. Д. Копыловский, С. В. Богданов, ФТТ **4**, 2867 (1962).
59. В. Н. Субашиев, В. А. Петрусевич, Г. Б. Дубровский, ФТТ **2**, 1022 (1960).
60. В. А. Петрусевич, ФТТ **3**, 1268 (1961).
61. И. К. Кикоин, М. М. Носков, Phys. Zs. d. Sow. Un. **5**, 586 (1934); ДАН СССР **3**, 418 (1934).
62. H. Bulliard, Phys. Rev. **94**, 1564 (1954).
63. Г. Е. Пикус, ЖТФ **26**, 22 (1956).
64. В. П. Жузе, Г. Е. Пикус, О. В. Сорокин, ЖТФ **27**, 1167 (1957).
65. В. П. Жузе, Г. Е. Пикус, О. В. Сорокин, ФТТ **1**, 1420 (1959).
66. А. В. Ржанов, Н. М. Павлов, М. А. Селезнева, ФТТ **3**, 832 (1961).
67. В. Г. Литовченко, О. В. Снитко, ФТТ **2**, 591 (1960).
68. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **2**, 1592 (1960).
69. В. И. Ляшенко, О. В. Снитко, Т. Н. Сытенко, ФТТ **1**, 11 (1959).
70. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ЖЭТФ **19**, 421 (1949); УФН **41**, 44 (1950).
71. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный, ФТТ **1**, 1471 (1959).
72. H. C. Montgomery, Phys. Rev. **106**, 441 (1957).
73. А. Е. Юнович, ЖТФ **27**, 1707 (1957); ЖТФ **28**, 689 (1958); ФТТ **1**, 1092 (1959); ФТТ **1**, 908 (1959); ФТТ **6**, 1900 (1964).
74. Г. Е. Пикус, ЖЭТФ **27**, 369 (1954).
75. З. П. Бут, ФТТ **3**, 1137 (1961).
76. F. M. Probst, T. C. Piper, J. Vac. Sci. a. Techn. **4**, 53 (1957).
77. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96**, 333 (1954); **121**, 83 (1961); J. Phys. Chem. Sol. **8**, 20 (1959); **14**, 33 (1960); Surf. Sci. **2**, 26 (1964); **4**, 265 (1966).
78. H. D. Hagstrum, D. D. Pretzer, Y. Takeishi, Phys. Rev. **139, 2A**, 526 (1965); Rev. Sci. Instr. **36**, 1183 (1965).
79. K. H. Beckmann, Surf. Sci. **5**, 187 (1966).
80. K. H. Zaininger a. A. G. Revesz, RCA Rev. XXV, 1, 85 (1964).
81. B. O. Seraphin, K. B. Hess, N. Bottka, J. Appl. Phys. **36**, 2242 (1965).
82. B. O. Seraphin, N. Bottka, Phys. Rev. Lett. **15**, 104 (1965).
83. B. O. Seraphin, Surf. Sci. **8**, 399 (1967).
84. A. Frova, P. J. Boddy, Phys. Rev. **153**, 606 (1967).
85. A. K. Ghosh, Phys. Rev. **165**, 888 (1968).
86. Y. Namakawa, F. A. Germano, P. Handler, Phys. Rev. **165**, 703 (1968).
87. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **34**, 1138 (1958).
88. W. Franz, Zs. f. Naturforsch. **13a**, 484 (1958).

89. N. Y. Harrick, Phys. Rev. **125,** 1165 (1962); Ann. N. Y. Acad Sci. **101,** 928 (1963).
90. G. Chiarotti, G. Del Signore, A. Frova, G. Sammogia, Nuovo Cimento **26,** 408 (1962).
91. G. Sammogia, A. Niciotti, G. Chiarotti, Phys. Rev. **144,** 749 (1966).
92. A. B. Ржанов, М. П. Синюков, ФТП **2,** 504 (1968); **2,** 514 (1968); **3,** 59 (1969).
93. W. Kaiser, R. J. Collins, H. Y. Fan, Phys. Rev. **91,** 1380 (1953).
94. Р. В. Прудников, В. Ф. Киселев, М. М. Егоров, ДАН СССР **166,** 395 (1966).
95. K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34,** 100 (1938).
96. J. N. Zemel, Bull. Am. Phys. Soc. **3,** 255 (1958).
97. H. Flietner, Ann. d. Physik **7,** 3, 396 (1959).
98. В. Г. Литовченко, О. С. Фролов, Бао Ши-мао, ФТТ **4,** 833 (1962).
99. Y. Goldstein, N. B. Grover, A. Many, R. F. Green, J. Appl. Phys. **32,** 2540 (1961).
100. N. B. Grover, Y. Goldstein, A. Many, J. Appl. Phys. **32,** 2538 (1961).
101. H. Flietner, Phys. Stat. Sol. **1,** 483 (1961).
102. R. F. Green, Phys. Rev. **131,** 592 (1963).
103. P. J. Price, IBM J. Res. a. Dev. **4,** 297 (1960).
104. F. Ham, D. Mattis, IBM J. Res. a. Dev. **4,** 143 (1960).
105. Ю. И. Горкун, Э. П. Рашба, ФТТ 10, 3053 (1968).
106. В. С. Сардарян, П. П. Вильмс, Изв. АН Арм. ССР, физ., **4,** 94 (1969).
107. М. Я. Азбель, ЖЭТФ **44,** 983 (1963).
108. R. F. Green, Phys. Rev. **141,** 687 (1966).
109. R. F. Green, R. W. O'Donnel, Phys. Rev. **147,** 599 (1966).
110. I. N. Zemel, Phys. Rev. **112,** 762 (1958).
111. A. Amith, J. Phys. Chem. Sol. **14,** 271 (1960).
112. R. L. Petritz, Phys. Rev. **110,** 1254 (1958).
113. R. Landauer, J. Swanson, Phys. Rev. **91,** 555 (1953).
114. L. P. Hunter, E. J. Huibregtse, R. L. Anderson, Phys. Rev. **91,** 1315 (1953).
115. E. H. Putley, W. H. Mitchell, Proc. Phys. Soc. London **72,** 193 (1953).
116. M. F. Millea, T. C. Hall, Phys. Rev. Lett. **1,** 272 (1958).
117. D. R. Frankl, A. E. Feuersanger, J. Phys. Cem. Sol. **14,** 225 (1960).
118. A. Many, N. B. Grover, Y. Goldstein, F. Harnik, J. Phys. Chem. Sol. **14,** 186 (1960).
119. N. B. Grover, R. Oren, J. Phys. Cem. Sol. **24,** 693 (1963).
120. I. N. Zemel, R. L. Petritz, Phys. Rev. **110,** 1263 (1958); J. Phys. Chem. Sol. **8,** 102 (1959).
121. W. A. Albers, J. Phys. Chem. Sol. **23,** 1249 (1962).
122. W. A. Albers, Y. E. Thomas, J. Phys. Chem. Sol. **14,** 181 (1960).

123. A. B. Fowler, F. F. Fang, F. Hochberg, IBM J. Res. a. Dev. **8**, 427 (1964).
124. O. Leistiko, A. S. Grove, C. H. Sah, IEEE Trans, on Electron Dev. ED **12**, 248 (1965).
125. N. St. Murphy, Surf. Sci. **2**, 86 (1964).
126. F. F. Fang, A. B. Fowler, Phys. Rev. **169**, 619 (1968).
127. В. П. Мигаль, Н. Н. Мигаль, в [М23], стр. 215; ФТП **3**, 281 (1969).
128. А. В. Ржанов, В. П. Мигаль, Н. Н. Мигаль, ФТП **3**, 231 (1969).
129. П. Г. Борзяк, Г. А. Катрич, О. Г. Сарбей, ФТТ **7**, 2803 (1965).
130. А. В. Ржанов, К. К. Свиташев, В. М. Шепель, ФТТ **8**, 1955 (1966); ФТТ **8**, 2777 (1966).
131. J. T. Law, J. Phys. Chem. **59**, 543 (1955); **59**, 67 (1955).
132. F. G. Allen, J. Eisenberg, H. D. Hagstrum, J. T. Law, J. Appl. Phys. **30**, 1563 (1959).
133. A. Kobayashi, J. Kawaji, J. Phys. Soc. Japan **12**, 6054 (1957).
134. J. R. Ligenza, J. Phys. Chem. **64**, 1017 (1960).
135. Р. Х. Бурштейн, А. А. Ларин, Г. Ф. Воронина, ДАН СССР **133**, 148 (1960); в [М19], стр. 34.
136. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, J. A. Dillon, J. Phys. Chem. Sol. **8**, 116 (1959).
137. J. T. Law, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 91 (1958); **14**, 9 (1960).
138. D. Haneman, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 162 (1960); Phys. Rev. **121**, 1091 (1961); в [М16], стр. 842.
139. F. Jona, IBM J. Res. a. Dev. **9**, 375 (1965).
140. М. С. Косман, И. И. Абкевич, ФТТ **1**, 23 (1959); ДАН СССР **127**, 1199 (1959).
141. G. A. Barnes, P. C. Banbury, Proc. Phys. Soc. **71**, 1020 (1958) (см. [М21], стр. 64).
142. Г. А. Катрич, УФЖ **10**, 5 (1965).
143. D. Palmer, S. Morrison, C. Dauenbaugh. J. Phys. Chem. Sol. **14**, 27 (1960).
144. G. Gobeli, F. Allen, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 23 (1960).
145. H. E. Farnsworth, Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 3, 658 (1963).
146. J. A. Dillon, Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 3, 634 (1963).
147. E. J. Scheibner, L. H. Germer, C. D. Hartman, Rev. Sci. Instr. **31**, 112 (1960).
148. L. H. Germer, C. D. Hartman, Rev. Sci. Instr. **31**, 784 (1960).
149. J. J. Lander, J. Morrison, Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 3, 605 (1963).
150. D. J. Haneman, Phys. Rev. **121**, 1093 (1961).
151. J. J. Lander, J. Morrison, J. Chem. Phys. **37**, 729 (1962); J. Appl. Phys. **33**, 2089 (1962).
152. J. J. Lander, G. W. Gobeli, J. Morrison, J. Appl. Phys. **34**, 2298 (1963).
153. P. W. Palmberg, W. T. Peria, Surf. Sci. **6**, 57 (1967).
154. R. Seiwatz, в [М18], стр. 473.

155. R. L. Jacobson, G. R. Wehner, J. Appl. Phys. **36**, 2674 (1965).
156. R. E. Weber, Bull. Am. Phys. Soc. **6**, 979 (1967).
157. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **119**, 940 (1960).
158. Y. Takeishi, H. D. Hagstrum, Surf. Sci. **3**, 173 (1965).
159. Y. Margoninski, Phys. Rev. **132**, 1910 (1963).
160. P. Handler, W. Portnoy, Phys. Rev. **116**, 515 (1960).
161. R. Missman, P. Handler, J. Phys. Chem. Sol. **8**, 109 (1959).
162. Г. А. Катрич, О. Г. Сарбей, Д. Т. Таращенко, ФТТ **7**, 1352 (1965).
163. M. Henzler, Surf. Sci. **9**, 31 (1968).
164. P. Handler, S. Eisenhour, Surf. Sci. **2**, 464 (1964).
165. G. Gobeli, F. Allen, Surf. Sci. **2**, 402 (1964).
166. P. Handler, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 1 (1966).
167. F. Poix, P. Handler, Surf. Sci. **5**, 81 (1966).
168. D. R. Frankl, Surf. Sci. **4**, 201 (1966).
169. J. T. Law, J. Appl. Phys. **32**, 600 (1961).
170. G. Heiland, H. Lamatsch, Surf. Sci. **2**, 18 (1964).
171. H. Lamatsch, Phys. Stat. Sol. **9**, 119 (1965).
172. F. G. Allen, G. W. Gobeli, Phys. Rev. **127**, 150 (1962).
173. Б. Л. Нестеренко, О. В. Снитко, Surf. Sci. **5**, 380 (1966); **5**, 407 (1966).
174. S. Wang, J. Wallis, J. Appl. Phys. **30**, 285 (1959).
175. S. Kawaji, J. Tokishima, Surf. Sci. **1**, 119 (1964).
176. С. Н. Козлов, В. Ф. Киселев, ФТП **1**, 568 (1967).
177. R. J. Archer, G. Gobeli, J. Appl. Phys. **35**, 597 (1964).
178. D. E. Aspnes, P. Handler, Surf. Sci. **4**, 353 (1966).
179. Ю. В. Федорович, В. А. Фогель, ФТП **3**, 840 (1969).
180. G. Rupprecht, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 208 (1960).
181. M. Hanzler, Phys. Stat. Sol. **19**, 833 (1967).
182. Р. Х. Бурштейн, А. А. Ларин, С. И. Сергеев, в [M19], стр. 34.
183. M. J. Sparnaay, A. H. Boostre, J. von Ruler, Surf. Sci. **2**, 56 (1964).
184. Г. Б. Демидович, Р. Б. Джанелидзе, В. Ф. Киселев, ФТП **3**, 629 (1969).
185. M. J. Sparnaay, Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 973 (1963).
186. M. F. Chung, D. Haneman, J. Appl. Phys. **37**, 1879 (1966).
187. G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
188. D. Haneman, Phys. Rev. **170**, 703 (1968).
189. M. Lasser, C. Wysocki, B. Bernstain, Phys. Rev. **105**, 491 (1957) (перевод в [M21], стр. 247).
190. S. R. Morrison, Phys. Rev. **102**, 1297 (1956) (перевод в [M21], стр. 186).
191. R. H. Kingston, A. L. McWhorter, Phys. Rev. **103**, 534 (1956).
192. C. Koc, Czech. J. Phys. **B11**, 193 (1961); **B11**, 287 (1961); Phys. Stat. Sol. **2**, 1304 (1962); Appl. Phys. Lett. **4**, 151 (1964).
193. G. Dorda, Czech. J. Phys. **B15**, 581 (1965).
194. G. Dorda, J. Vrba, Surf. Sci. **6**, 369 (1967).

195. O. Jäntsch, Naturforsch. **15a**, 141 (1960); J. Phys. Chem. Sol. **21**, 33 (1964); **26**, 1233 (1965); Surf. Sci. **3**, 155 (1965).
196. H. Statz, G. A. De Mars, Phys. Rev. **111**, 169 (1958).
197. W. T. Eriksen, H. Statz, G. A. De Mars, J. Appl. Phys. **28**, 133 (1957).
198. А. В. Ржанов, ФТТ **3**, 1718 (1961).
199. В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, Р. В. Прудников, Surf. Sci. **11**, 111 (1968).
200. G. Dorda, Phys. Stat. Sol. **3**, 1318 (1963); **5**, 107 (1964).
201. S. Wang, G. Wallis, Phys. Rev. **105**, 1459 (1957); **107**, 947 (1959).
202. A. Many, D. Gerlich, Phys. Rev. **107**, 404 (1957) (перевод в [M21], стр. 152).
203. G. Dorda, Czech. J. Phys. **B11**, 406 (1961).
204. D. H. Lindley, P. I. Bunbary, J. Phys. Chem. Sol. **14**, 200 (1960).
205. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **3**, 73 (1961).
206. В. Г. Литовченко, А. П. Горбань, В. П. Ковбасюк, ФТТ **7**, 565 (1965).
207. В. Г. Литовченко, Phys. Stat. Sol. **12**, 225 (1965).
208. G. Rupprecht, Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 960 (1963).
209. Y. Margoninski, Y. Walzer, Phys. Rev. **156**, 903 (1967).
210. B. Marathe, Proc. Phys. Soc. London **79**, 503 (1962).
211. В. М. Буймистров, В. Г. Литовченко, А. П. Горбань, Surf. Sci. **3**, 445 (1965).
212. A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, E. Harnik, в [M15], стр. 498.
213. В. И. Ляшенко, О. В. Снитко, В. Г. Литовченко, в [M15], стр. 515.
214. В. Е. Примаченко, В. И. Миленин, О. В. Снитко, УФЖ **10**, 384 (1965); Phys. Stat. Sol. **11**, 711 (1965).
215. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **4**, 1985 (1962).
216. В. Е. Примаченко, В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, О. В. Снитко, ФТТ **4**, 2925 (1962).
217. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, ФТТ **5**, 3208 (1963).
218. P. Bulk, E. Peterson, J. Electrochem. Soc. **110**, 1245 (1963).
219. В. Г. Литовченко, УФЖ **8**, 1117 (1963).
220. V. E. Spear, Phys. Rev. **111**, 362 (1958).
221. А. В. Ржанов, А. Ф. Плотников, ФТТ **3**, 1557 (1961).
222. А. В. Ржанов, К. К. Свиташев, Е. С. Филатова, В. М. Шепель, ФТТ **8**, 758 (1966).
223. Н. В. Серяпина, ФТП **3**, 908 (1969).
224. А. В. Ржанов, К. К. Свиташев, В. Г. Панькин, ФТП **1**, 526 (1967).
225. В. Ф. Сыноров, Л. А. Антонишкис, А. И. Чернышев, Н. М. Алейников, в [M23], стр. 153.
226. А. В. Ржанов, И. А. Архипова, ФТТ **3**, 1954 (1961).
227. A. L. Wolska, в [M15], стр. 510.
228. G. Dousmanis, J. Appl. Phys. **30**, 180 (1959).
229. В. Ф. Сыноров, ФТТ **4**, 3065 (1962).

230. Л. Л. Васильева, С. В. Покровская, А. В. Ржанов, в [M23], стр. 18.
231. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, ФТТ **6**, 3500 (1964).
232. T. M. Buck, E. S. McKim, J. Electrochem. Soc. **105**, 709 (1958).
233. В. И. Ляшенко, О. В. Снитко, В. Г. Литовченко, в [M15], стр. 515.
234. J. A. Champion, Proc. Phys. Soc. **79**, 662 (1962).
235. О. В. Снитко, ФТТ **1**, 980 (1959).
236. G. Dorda, Czech. J. Phys. **B13**, 272 (1963).
237. Y. Morgoninski, H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **123**, 135 (1961).
238. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный, Т. И. Галкина, С. В. Покровская, ФТТ **3**, 822 (1961); в [M15], стр. 503.
239. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, А. В. Ржанов, Surf. Sci. **2**, 93 (1964).
240. И. Г. Неизвестный, Л. В. Луцевич, А. В. Ржанов, в [M23], стр. 97.
241. И. Г. Неизвестный, Диссертация ИФП СО АН СССР, 1966.
242. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, Диссертация ФИАН СССР, 1964.
243. В. Г. Панькин, А. В. Ржанов, К. К. Свиташев, ФТП **4**, 679 (1970).
244. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, ФТТ **7**, 1086 (1965).
245. Г. Ф. Романова, В. И. Степко, в [M23], стр. 106.
246. А. В. Ржанов, И. А. Архипова, ФТТ **4**, 1274 (1962).
247. G. Dorda, Czech. J. Phys. **B10**, 820 (1960).
248. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, М. П. Синюков, в [M19], стр. 69.
249. И. Г. Неизвестный, в [M19], стр. 78.
250. А. В. Ржанов, Л. В. Луцевич, И. Г. Неизвестный, ФТП **3**, 437 (1969).
251. J. I. Pankov, Ann. de Phys. **6**, 331 (1961).
252. N. N. Vinogradoff, Phys. Rev. **138**, 1562 (1965).
253. Е. С. Ржанова, ФТП **4**, 933 (1970).
254. А. В. Ржанов, Т. И. Ковалевская, ФТП **1**, 1729 (1967).
255. Р. В. Прудников, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, В. Ф. Киселев, ФТТ **8**, 2458 (1966).
256. Р. В. Прудников, В. Ф. Киселев, М. М. Егоров, ДАН СССР **166**, 395 (1966).
257. Р. В. Прудников, В. Ф. Киселев, ЖФХ **15**, 1396 (1966).
258. W. H. Brattain, P. J. Boddy, J. Electrochem. Soc. **109**, 574 (1962); Ann. N. Y. Acad. Sci. **101**, 683 (1963).
259. P. J. Boddy, W. H. Brattain, J. Electrochem. Soc. **109**, 812 (1962).
260. W. H. Brattain, P. J. Boddy, в [M16], стр. 797.
261. R. Memming, Surf. Sci. **2**, 436 (1964).
262. D. R. Frankl, Phys. Rev. **128**, 2609 (1962); J. Electrochem. Soc. **109**, 238 (1962).

263. Е. П. Мацас, В. Е. Примаченко, О. В. Снитко, УФЖ **13**, 905 (1968).
264. Е. П. Мацас, Л. Л. Дынер, В. Е. Примаченко, О. В. Снитко, УФЖ **14**, 881 (1969).
265. О. В. Снитко, Диссертация ИФП АН УССР, 1969.
266. В. С. Сотников, А. С. Белановский, ЖФХ **35**, 509 (1961); Радиохимия **8**, 171 (1966).
267. О. С. Фролов, ФТП **1**, 784 (1967).
268. О. С. Фролов, О. В. Снитко, ФТП **2**, 1144 (1968).
269. Р. С. Нахмансон, Изв. СО АН СССР, сер. техн., № 3, 132 (1968).
270. А. В. Ржанов, Т. И. Ковалевская, ФТП **4**, 321 (1970).
271. В. Е. Лашкарев, Изв. АН СССР **16**, 204 (1952).
272. J. Zittartz, J. S. Langer, Phys. Rev. **148**, 741 (1966).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

E_c — энергетическое положение дна зоны проводимости;
E_v — то же для верха валентной зоны;
E_i — то же для уровня Ферми в объеме собственного полупроводника (середина запрещенной зоны);
E_t — то же для дискретного поверхностного уровня;
E_t^*, E_t^{**} — то же для возбужденных уровней для захвата электрона и дырки;
$\varepsilon_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны;
$\varepsilon_t = E_t - E_i$ — энергетическое положение поверхностного уровня по отношению к середине запрещенной зоны на поверхности;
ψ — усредненный электростатический потенциал;
ψ_0 — электростатический потенциал в объеме полупроводника вне слоя пространственного заряда, соответствующий положению уровня Ферми в собственном полупроводнике;
ψ_S — электростатический потенциал на поверхности полупроводника;
φ_0 — потенциал, соответствующий положению термодинамически равновесного уровня Ферми в полупроводнике;
φ_n, φ_p — потенциалы, соответствующие положениям квазиуровней Ферми для электронов и дырок;
$\varphi_V = \varphi_0 - \psi_0$ — разность потенциалов, характеризующая положение равновесного уровня Ферми в объеме данного полупроводника по отношению к его положению в объеме собственного полупроводника;
$\varphi_S = \varphi_0 - \psi_S$ — поверхностный потенциал, характеризующий положение уровня Ферми по отношению к середине запрещенной зоны на поверхности полупроводника;
q — заряд электрона;
k — константа Больцмана;
T — абсолютная температура;
$\beta = q/kT$;
$Y = \beta(\psi - \psi_0)$ — безразмерный электростатический потенциал;
$Y_S = \beta(\psi_S - \psi_0)$ — безразмерный поверхностный электростатический потенциал;
Y_{S0} — то же в условиях термодинамического равновесия;
$Y_{\text{демб}}$ — безразмерный демберовский потенциал;
n, p — полные объемные концентрации электронов и дырок;
n_0, p_0 — то же в условиях термодинамического равновесия;
n_i — равновесные концентрации носителей заряда в собственном полупроводнике;
n_S, p_S — полные поверхностные концентрации электронов и дырок;
n_{S0}, p_{S0} — то же в условиях термодинамического равновесия;
Δn, Δp — избыточные объемные концентрации электронов и дырок;

Δn_s, Δp_s — избыточные поверхностные концентрации электронов и дырок;

n_t, p_t — концентрации электронов и дырок, захваченные на поверхностное состояние;

n_{t0}, p_{t0} — то же в условиях термодинамического равновесия;

Δn_t, Δp_t — избыточные концентрации захваченных электронов и дырок;

n_1, p_1 — поверхностные концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, когда уровень Ферми совпадает с положением дискретного поверхностного уровня E_t;

n_1^* — поверхностная концентрация электронов, когда уровень Ферми совпадает с положением возбужденного уровня E_t^* для захвата электронов;

p_1^{**} — поверхностная концентрация дырок, когда уровень Ферми совпадает с положением возбужденного уровня E_t^{**} для захвата дырок;

$\lambda = p_0/n_i = n_i/n_0 = [p_0/n_0]^{1/2}$ — безразмерная величина, характеризующая объемные свойства образца полупроводника;

$\delta = \Delta n/n_i = \Delta p/n_i$ — относительный уровень инъекции в отсутствие прилипания избыточных носителей заряда в объеме полупроводника;

$\rho(x)$ — величина объемного заряда на расстоянии x от поверхности полупроводника

ε — относительная диэлектрическая проницаемость;

ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума;

m_n^*, m_p^* — эффективные массы электрона и дырки;

$\mathscr{L}_D = \left[\dfrac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 kT}{2\pi q^2 n_i}\right]^{1/2}$ — дебаевская длина экранирования;

$\mathscr{L}_{\text{эфф}}$ — эффективная длина экранирования;

$F(Y_{s0}, \lambda)$ — функция, описывающая строение приповерхностной области пространственного заряда в условиях термодинамического равновесия;

$F(Y_s, \lambda, \delta)$ — та же функция в термодинамически неравновесных условиях;

χ — работа выхода атомарно-чистой поверхности полупроводника;

χ_0 — электронное сродство вещества полупроводника;

D — коэффициент амбиполярной диффузии электронно-дырочных пар;

$\tau_{\text{об}}$ — объемное время жизни электронно-дырочных пар;

$\tau_{\text{эфф}}$ — эффективное время жизни электронно-дырочных пар при совместном участии объемной и поверхностной рекомбинаций;

$L = (D\tau_{\text{об}})^{1/2}$ — длина диффузионного смещения электронно-дырочных пар при пренебрежении поверхностной рекомбинацией;

$L_{\text{эфф}}$ — то же при учете поверхностной рекомбинации;

τ_n, τ_p — времена жизни электронов и дырок при различии их избыточных объемных концентраций;

$\tau_{\text{рек}}$ — релаксационное время рекомбинационного процесса;

$\tau_{\text{захв}}$ — релаксационное время процесса захвата;

τ — релаксационное время процесса рассеяния носителей заряда;
$\tau_{\mathscr{V}}$ — то же для процессов объемного рассеяния;
τ_s — то же для процессов рассеяния на поверхности;
μ_n, μ_p — объемные подвижности электронов и дырок;
μ_{nS}, μ_{pS} — эффективные поверхностные подвижности электронов и дырок;
$\mu_{э.\,п}$ — подвижность эффекта поля;
μ_c — корреляционная подвижность;
$b_{об} = \mu_n/\mu_p$ — отношение объемных подвижностей электронов и дырок;
b_S — отношение эффективных поверхностных подвижностей;
b_X — отношение холловских подвижностей;
$\Gamma_n(Y_{S0}, \lambda)$, $\Gamma_p(Y_{S0}, \lambda)$ — приповерхностные избытки электронов и дырок в приповерхностном слое пространственного заряда в равновесных условиях;
$\Gamma_n(Y_S, \lambda, \delta)$, $\Gamma_p(Y_S, \lambda, \delta)$ — то же в термодинамически неравновесных условиях;
$G_S(Y_{S0}, \lambda)$ — равновесная поверхностная проводимость;
$G_S(Y_S, \lambda, \delta)$ — то же в термодинамически неравновесных условиях;
$Q_{пов}$ — полный поверхностный заряд;
Q_{DS}, Q_{AS} — заряд ионизованных поверхностных доноров и акцепторов;
$Q_{пр.\,зар}$ — заряд в приповерхностном слое пространственного заряда;
Q_{SS}, $Q_{захв}$ — заряд, захваченный на быстрые поверхностные состояния;
$Q_{инд}$ — заряд индуцированный в образец поперечным электрическим полем;
$C_{пр.\,зар}$ — дифференциальная емкость слоя пространственного заряда;
$C_{захв}$ — дифференциальная емкость поверхностных состояний;
$C_{пов}$ — полная поверхностная дифференциальная емкость;
$C_к$ — геометрическая емкость конденсатора эффекта поля;
N_D, N_A — концентрации доноров и акцепторов в объеме полупроводника;
N_{DS}, N_{AS} — то же на поверхности полупроводника;
A, B — предъэкспоненциальные множители в функциях квазинепрерывных распределений поверхностных состояний по энергии;
a, b — численные коэффициенты в показателях функций распределения;
$u_{\mathscr{V}}$ — темп рекомбинации избыточных электронно-дырочных пар в объеме полупроводника;
u_S — то же на поверхности полупроводника;
S — скорость поверхностной рекомбинации при равенстве объемных избыточных концентраций носителей заряда ($\Delta n = \Delta p$);
S_n, S_p — скорости поверхностной рекомбинации при неравенстве объемных избыточных концентраций;
S_A, S_D — скорости поверхностной рекомбинации, обусловленные акцепторной и донорной системами квазинепрерывно распределенных поверхностных уровней;
N_t — концентрация дискретных поверхностных уровней;

σ_n — усредненное по состояниям в зоне проводимости эффективное сечение захвата электрона поверхностным центром;

σ_p — усредненное по состояниям в валентной зоне эффективное сечение захвата дырки поверхностным центром;

α_n, α_p — вероятности захвата электрона и дырки поверхностным центром;

β_n, β_p — вероятности теплового выброса электрона и дырки из поверхностного центра в свою зону;

C_n, B_n — вероятности захвата и теплового выброса электрона из возбужденного уровня $\overset{*}{E_t}$ рекомбинационного центра;

C_p, B_p — вероятности захвата и теплового выброса дырки из возбужденного уровня $\overset{**}{E_t}$ рекомбинационного центра;

r_n, g_n — вероятности прямого и обратного переходов электрона между уровнями $\overset{*}{E_t}$ и E_t;

r_p, g_p — вероятности прямого и обратного переходов дырки между уровнями $\overset{**}{E_t}$ и E_t;

$q\zeta/kT = \frac{1}{2}\ln(\alpha_p/\alpha_n)$ — мера различия вероятностей захвата дырки и электрона рекомбинационным центром;

v_n, v_p — средние тепловые скорости электрона и дырки;

f_{t0} — термодинамически равновесная функция заполнения поверхностного уровня;

f_t — то же в термодинамически неравновесных условиях;

N_c, N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне;

M_j — концентрация многозарядных центров, находящихся в j-том зарядовом состоянии;

Z_j — статистическая сумма j-того зарядового состояния центра;

g_i — степень вырождения j-того зарядового состояния;

l_0 — длина свободного пробега;

$r = l_0/\mathscr{L}_{эфф}$ — параметр, характеризующий роль поверхностного рассеяния;

$R_{холл}$ — коэффициент Холла;

$R_{обр}$ — омическое сопротивление образца;

I_0 — величина измерительного (текущего) постоянного тока;

j_n, j_p — плотности потоков электронов и дырок;

j_{ns}, j_{ps} — то же к поверхности полупроводника;

i_0 — амплитуда переменного тока в образце;

J — интенсивность света;

$V_{ФГМ}$ — ЭДС фотогальваномагнитного эффекта;

$V_ф$ — разность потенциалов, обусловленная фотопроводимостью;

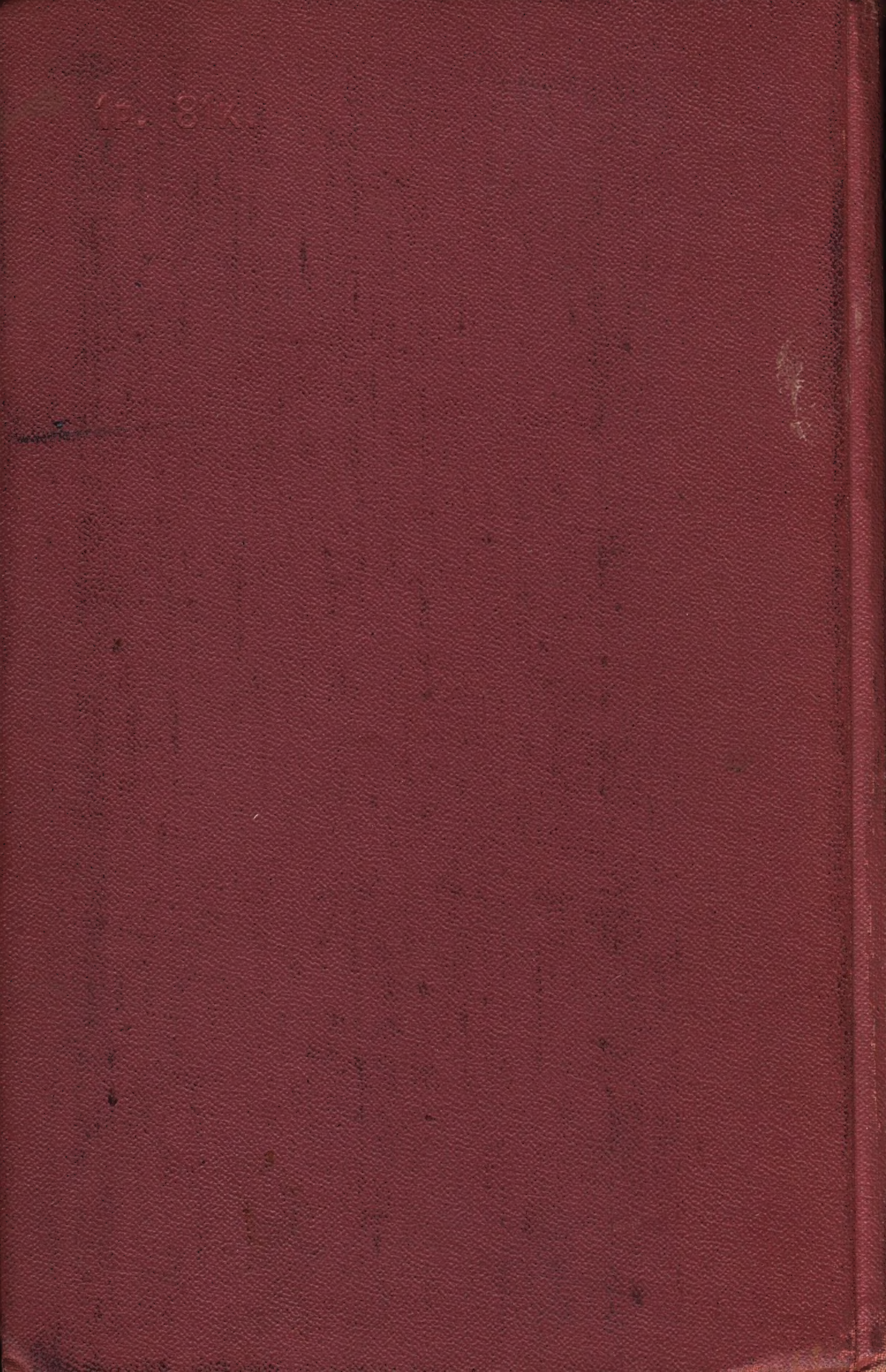
$\sigma_{\mathscr{V}}$ — удельная объемная проводимость;

l — длина образца;

b — ширина образца;

d — толщина образца;

K — постоянный коэффициент.



ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ